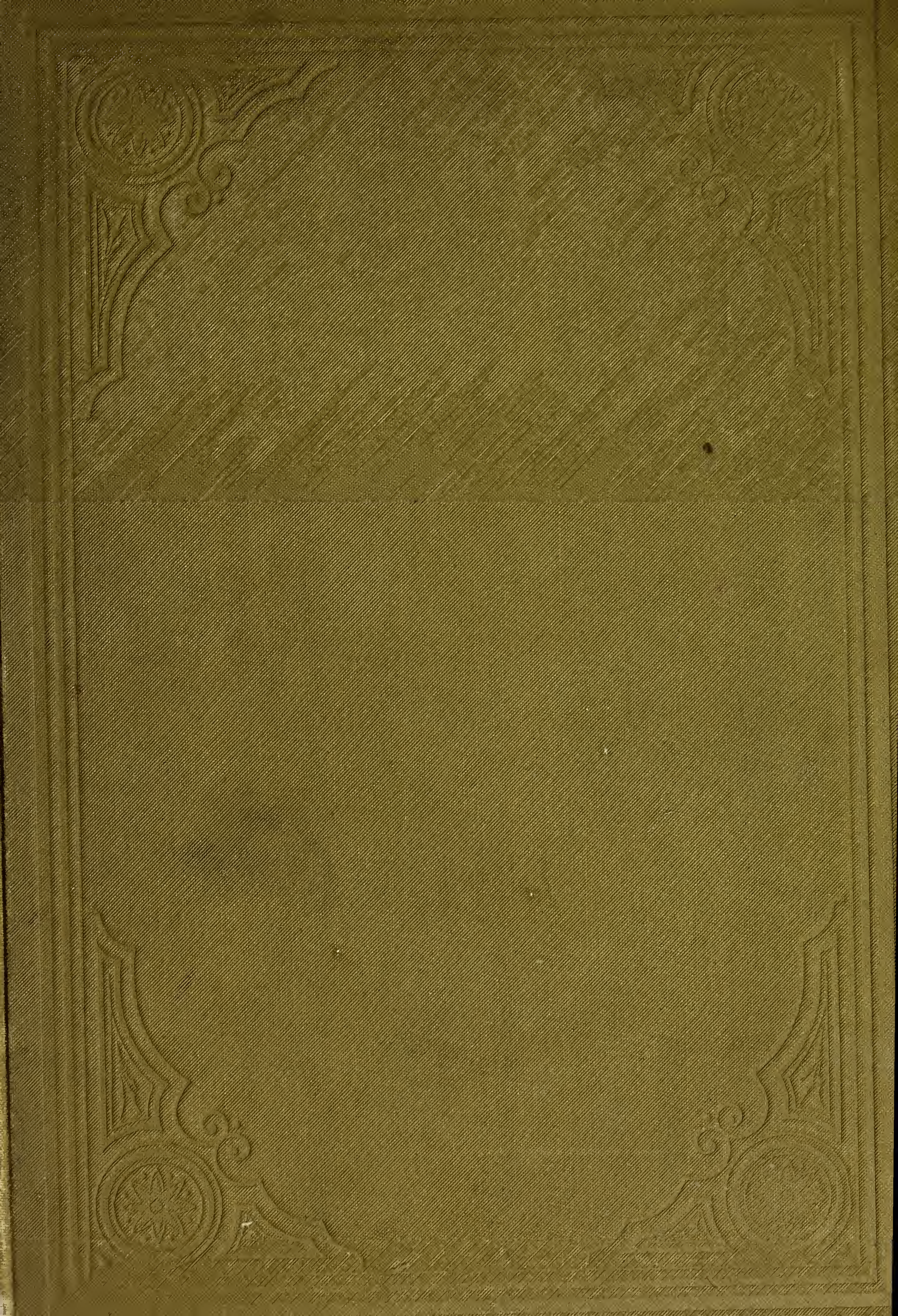





So very, very
true, and so
very very
pretty.
Just as
pictured.



Eduard Valenta,

Photographische Chemie

und Chemikalienkunde.



Photographische Chemie
und Chemikalienkunde

mit Berücksichtigung

der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe.

Von

Eduard Valenta,
k. k. Professor für Photochemie an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

I. Theil:

Anorganische Chemie.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1898.



Vorwort.

Die Photographie und die auf derselben basierenden photomechanischen Druckverfahren haben in den letzten Dezennien Fortschritte zu verzeichnen gehabt, wie nur wenige andere Techniken.

Die Anzahl der Chemikalien, welche benöthigt werden, sowie die chemischen Prozesse, welche dem Praktiker bei Ausübung seines Berufes in den Weg treten, ist eine sehr grosse geworden und damit dürfte aber auch das Bedürfnis desjenigen, der diese Verfahren ausübt und von Haus aus keine oder nur ungenügende chemische Kenntnisse besitzt, sich solche zu erwerben, resp. seine Kenntnisse auf chemischem Gebiete zu vermehren, ein erhöhtes geworden sein. Dieses Buch ist bestimmt diesem Zwecke zu dienen, indem es denjenigen, der das Bedürfnis fühlt zum genannten Zwecke Chemie zu studieren, in das Studium der Chemie und Photochemie einführen soll.

Anderseits soll das Buch als „Chemikalienkunde“ dienen und auch dem praktischen Chemiker, welcher sich mit der Herstellung photographischer Artikel befasst, nützlich sein; ich habe deshalb in demselben auf die Darstellung und Prüfung von in den Reproduktionstechniken häufiger verwendeten Chemikalien und photographischen Präparaten Gewicht gelegt und auch durch Angabe der neueren Litteratur bei Besprechung dieser Artikel, dem Leser des Buches, welcher sich auf einem bestimmten Gebiete genauer zu instruieren wünscht, dieses letztere zu erleichtern gesucht.

Die in den graphischen Drucktechniken verwendeten Papiere, ferner die Pigment- und sonstigen Farbstoffe, ebenso die zur Herstellung von fertigen Druckfarben nöthigen Präparate, habe ich ebenfalls etwas ausführlicher mit Bezug auf deren Zusammensetzung, Darstellung, häufiger vorkommende Verfälschungen und Prüfung der Materialien, besprochen.

Unter den zahlreichen organischen Verbindungen, welche zu photographischen Zwecken dienen, oder in den verschiedenen photomecha-

nischen Druckverfahren Verwendung finden, sind es insbesondere die der aromatischen Gruppe entnommenen Entwicklersubstanzen, deren fabriksmässige Erzeugung heute vielfach betrieben wird und den Gegenstand zahlreicher Patente bildet.

Es erschien mir daher bei der Wichtigkeit des Gegenstandes angezeigt, ausser der schematischen Beschreibung, auch die allgemeine Theorie dieser Entwicklersubstanzen in den Bereich der Besprechung zu ziehen und den systematischen Gang bei der Analyse von mit solchen Präparaten hergestellten Entwicklern zu berücksichtigen.

Wien, im Juli 1898.

Der Verfasser.

Abkürzungen.

AG. = Atomgewicht.	Gewthl. = Gewichtstheile.
MG. = Molekulargewicht.	Spez. Gew. = Spezifisches Gewicht.
^{0}Be. = Grade Beaumé.	Thl. = Theil.

Inhalt.

I. Theil.

Die Metalle.

Gruppe der Alkalimetalle.

Metalle der Erdalkalien.

Zinkgruppe.

Gruppe des Bleis.

Gruppe des Silbers.

Gruppe des Aluminiums.

Metalle der Eisengruppe.

Gruppe des Chroms.

Gruppe des Zinns.

Antimongruppe.

Metalle der Goldgruppe.



I. Theil.

Anorganische Chemie.



Einleitung.

Es ist das Ziel der beschreibenden Naturwissenschaften die innere und äussere Gestaltung der Körper, zu erforschen. Die einzelnen Körper unterliegen sehr verschiedenartigen Umwandlungen, welche mehr oder weniger wesentlich sind. Wir bezeichnen die verschiedenen Zustandsänderungen der Körper wir wir sie in der Natur vor sich gehen sehen, als Erscheinungen oder Vorgänge. Die Erforschung dieser Erscheinungen, sowohl was ihren Verlauf als auch was die ihnen zu Grunde liegenden Ursachen anbelangt, die Ermittlung der Gesetze, welche dabei in Kraft treten, sind die Aufgaben zweier Wissensdisciplinen, der Physik und der Chemie. Während die erstere sich mit den äusseren oder Zustandsänderungen der Körper befasst, ist letztere die Lehre von den inneren oder Stoffänderungen.

Wenn wir z. B. 55,88 g Eisenpulver mit 31,98 g Schwefelblumen recht innig in einer Porzellanreibschale vermengen, so erhalten wir ein gleichfarbiges grüngraues Pulver, welches für das Auge völlig homogen erscheint. Dass bei diesem Prozesse, welcher das Ansehen der beiden Körper verändert hat, keine tiefgehende innere Veränderung stattgefunden hat, zeigt uns die Verwendung einer Loupe, mit welcher man leicht im Stande sein wird, in dem scheinbar homogenen Pulver Eisen- neben Schwefeltheilchen deutlich zu unterscheiden. Erhitzt man aber das in einer Röhre befindliche Gemenge von Eisen und Schwefel an einer Stelle, so tritt Erglühen ein und dieses pflanzt sich, auch wenn die Flamme entfernt wird, durch die ganze Masse fort. Wenn man nun die erhaltene graue Masse pulvert und das Pulver unter dem Vergrösserungsglase betrachtet, wird man bemerken, dass weder Eisen- noch Schwefeltheilchen mehr zu sehen sind. Man wird mit mechanischen Mitteln (Magnet, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Schwefel) nicht mehr im Stande sein, aus dem grauen Pulver Eisen oder Schwefel zu isoliren. Das Produkt der Einwirkung des Schwefels auf das Eisen unter Vermittlung der Wärme ist also ein neuer Körper, das Schwefeleisen, das ganz andere Eigenschaften besitzt, als die Komponenten, aus denen es entstanden ist; wir nennen solche Körper chemische Verbindungen und bezeichnen die Einwirkung der Körper auf einander, wobei neue Stoffe gebildet werden, mit dem Worte Reaktion. Schwefel reagirt in der Wärme auf Eisen oder Kupfer, während bei gewöhnlicher

Temperatur keine Reaktion eintritt. Es giebt aber auch Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken z. B. Schwefel und Quecksilber geben, wenn man sie in richtigem Verhältnisse miteinander innig verreibt, schwarzes Schwefelquecksilber; Chlor, ein gasförmiger Körper, wirkt sehr energisch auf verschiedene Metalle ein u. s. w. Bei den geschilderten Versuchen entstand aus zwei von einander verschiedenen Körpern eine neue homogene Substanz. Es giebt aber auch Vorgänge, bei denen aus einem Körper zwei oder mehrere ungleichartige Stoffe entstehen. Erhitzt man beispielsweise das rothe Quecksilberoxyd in einem Glasröhrchen, so wird man bemerken, dass ein Gas entweicht und sich an den kälteren Theilen des Rohres Quecksilbertröpfchen absetzen. Es entstehen also beim Erhitzen dieses ersten Körpers zwei neue Stoffe, das flüssige Quecksilber und ein Gas: Sauerstoff. Das Quecksilberoxyd besteht dem zu Folge aus diesen beiden Körpern; dieselben lassen sich auch wieder vereinigen; unter gewissen Bedingungen nimmt das Quecksilber den Sauerstoff wieder auf und es entsteht wieder rothes Quecksilberoxyd. Der Chemiker bezeichnet den Vorgang der Zerlegung der zusammengesetzten Körper (chemischen Verbindungen) in ihre Bestandtheile als „Analyse“ während er den letztgeschilderten Prozess des Aufbaues einer Verbindung aus ihren (einfachsten) Bestandtheilen Synthese nennt. Beim Zerlegen der Körper mit jenen Mitteln, welche uns zu Gebote stehen, kommen wir auf Stoffe, welche sich nicht weiter zerlegen lassen. Solche Stoffe sind z. B. das Quecksilber und der Sauerstoff. — Wir nennen dieselben einfache Stoffe, Grundstoffe oder chemische Elemente. Man kennt gegenwärtig über 70 solcher Grundstoffe. Zu denselben gehören die Metalle, welche sich durch gewisse physikalische Eigenschaften (Glanz, Wärmeleitungsvermögen u.s.w.) auszeichnen; andere Elemente besitzen kein metallisches Ansehen und man nennt dieselben Nichtmetalle (Ametalle) oder Metalloide. Zu den ersteren gehören z. B. Silber, Kupfer, Gold, Platin, zu den letzteren Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, u.s.w. Alle auf der Erde vorfindlichen zusammengesetzten Körper sind durch Verbindung dieser Elemente miteinander entstanden. Bei allen Umwandlungen (Verbindungen und Zersetzungen) der Körper gilt das Gesetz, dass nie ein Verlust an Gewicht stattfindet, sondern „die Summe der Gewichte der auf einander einwirkenden Körper ist stets gleich dem Gewichte der daraus resultirenden Substanzen“.

Diese Grundwahrheit wird das Prinzip der Erhaltung der Substanz genannt und bildet mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft die feste Grundlage aller wissenschaftlichen Naturerkenntniss. Wenn wir die als Beispiel für das Zustandekommen einer chemischen Verbindung angeführte Einwirkung von Schwefel auf Eisen mit der Wage verfolgen, werden wir konstatiren können, dass sich genau 55,88 Thl. Eisen mit 31,98 Thl. Schwefel zu 87,86 Thl. Schwefeleisen vereinigen und dass ein Ueberschuss an Eisen oder Schwefel nicht an der Reaktion theilnimmt. Quecksilber und Sauerstoff vereinigen sich im Verhältnisse von 199,8 : 15,96 u.s.w. Wir kommen, wenn wir die Gewichtsverhältnisse, unter denen die verschiedenen Grundstoffe zu Verbindungen zusammentreten, untersuchen, zu einem weiteren Grundgesetze der Chemie, welches lautet:

Die Elemente verbinden sich untereinander nur nach ganz bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. Die Zahlen welche diese Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck bringen und welche jedem Elemente eigenthümlich sind, werden Verbindungsgewichte genannt.

Einige Grundstoffe verbinden sich schwieriger mit einander, während andere wieder sehr leicht Verbindungen eingehen. Die Ursache dieses Verhaltens bezeichnet man als chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Der Chemiker bezeichnet der Einfachheit halber die chemischen Elemente mit dem Anfangsbuchstaben ihrer aus dem Lateinischen oder Griechischen abgeleiteten Namen z. B. Wasserstoff = *H* (Hydrogenium), Sauerstoff = *O* (Oxygenium). In nachstehender Tabelle finden sich die bisher sicher erkannten chemischen Elemente mit ihren Zeichen (Symbolen) und den zugehörigen Verbindungsgewichten auf Wasserstoff = 1 bezogen.

Element	Symbol	Atomgewicht $H = 1$	Element	Symbol	Atomgewicht $H = 1$
Aluminium	*Al*	27,04 (27)	Natrium	*Na*	23,00
Antimon	*Sb*	140,6	Nickel	*Ni*	58,7
Argon	*A*	39,88	Niobium	*Nb*	93,7
Arsen	*As*	74,9 (75)	Osmium	*Os*	190,3
Barium	*Ba*	137,1 (137)	Palladium	*Pd*	105,5
Beryllium	*Be*	9,03 (9)	Phosphor	*P*	30,96 (31)
Blei	*Pb*	206,4	Platin	*Pl*	194,3
Bor	*B*	10,9 (11)	Quecksilber	*Hg*	199,8 (200)
Brom	*Br*	79,76 (79,8)	Rhodium	*Rh*	102,7
Cadmium	*Cd*	111,7	Rubidium	*Rb*	85,2
Caesium	*Cs*	132,7 (133)	Ruthenium	*Ru*	101,4
Calcium	*Ca*	39,91 (40)	Sauerstoff	*O*	15,96 (16)
Cer	*Ce*	139,9 (140)	Scandium	*Sc*	43,97 (44)
Chlor	*Cl*	35,37 (35,4)	Schwefel	*S*	31,98 (32)
Chrom	*Cr*	52,0	Selen	*Se*	78,87 (79)
Didym	*Di*	142,1	Silber	*Ag*	107,66 (107,7)
Eisen	*Fe*	55,88 (56)	Silicium	*Si*	28,3
Erbium	*E*	166,0	Stickstoff	*N*	14,01 (14)
Fluor	*Fl*	19,06 (19)	Strontium	*Sr*	87,2
Gallium	*Ga*	69,9	Tantal	*Ta*	182
Germanium	*Gr*	72,3	Tellur	*Te*	126,3
Gold	*Au*	196,7	Thallium	*Tl*	203,7
Helium	*He*	4,28	Thorium	*Th*	231,9
Indium	*In*	113,7	Titan	*Ti*	48,0
Iridium	*Ir*	192,5	Uran	*U*	238,8 (239)
Jod	*J*	126,54 (126,5)	Vanadium	*V*	51,1
Kalium	*K*	39,03 (39)	Wasserstoff	*H*	1,00
Kobalt	*Co*	59,4	Wismut	*Bi*	208,4
Kohlenstoff	*C*	11,97 (12)	Wolfram	*W*	183,6
Kupfer	*Cu*	63,44 (63,4)	Ytterbium	*Yb*	172,6
Lanthan	*La*	138	Yttrium	*Y*	88,7
Lithium	*Li*	7,01 (7)	Zink	*Zn*	65,1 (65)
Magnesium	*Mg*	24,3	Zinn	*Sn*	118,8
Mangan	*Mn*	54,8 (55)	Zirkonium	*Zr*	90,4
Molybdän	*Mb*	95,8			

Die Zahlen in der Klammer sind abgerundete Werte der Atomgewichte, welche genügend genau für gewöhnliche stöchiometrische Rechnungen sind.

Nichtmetalle.

Sauerstoff (Oxygenium).

Symb. = O. AG. = 15,96 (16).

Der Sauerstoff wurde von Priestley 1744 entdeckt, er ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas und findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, von welcher er dem Raume nach ungefähr $^1/_5$ ausmacht. Mit anderen Elementen verbunden bildet er fast die Hälfte der Erdrinde.

Der Sauerstoff ist 15,96 mal schwerer als das gleiche Volumen Wasserstoff und ist daher sein Volumgewicht, Wasserstoff als Einheit angenommen, gleich 15,96. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 1,42966 gr. Bei sehr niederer Temperatur und entsprechendem Drucke verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit von — 184^0 Siedepunkt.

Man stellt den Sauerstoff am einfachsten aus Kaliumchlorat her, indem man dieses Salz in einer geeigneten Vorrichtung für sich oder mit Braunstein gemengt erhitzt. Im letzteren Falle geht die Gasentwicklung regelmässiger und bei niedrigerer Temperatur vor sich. Man bereitet sich am besten ein Gemenge von 12 Thl. Kaliumchlorat und 5 Thl. Braunstein, indem man die Bestandtheile wiegt, jeden für sich pulverisiert und dann vermengt. Die Mischung wird in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase oder aus Kupfer (wenn es sich um die Herstellung von grösseren Mengen Sauerstoff handelt) gebracht, diese mittels eines Kautschukschlauches mit dem Gasometer, in welchem man das Gas aufsammeln will, in Verbindung gebracht und nun mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Die Gasentwicklung erfolgt anfangs langsam, später stürmisch und lässt sich durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen leieht reguliren.

Die Anordnung des Apparates zur Herstellung von grösseren Mengen Sauerstoff zur Erzeugung von Hydroxygengaslicht zeigt Fig. 1.

Sauerstoff kommt in Stahlcylindern auf 100 Atmosphären comprimirt in den Handel; ein solcher Cylinder enthält gewöhnlich 1000 Liter Sauerstoff.

Der Sauerstoff ist in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol löslich; er unterhält das Athmen und Brennen; brennbare Stoffe verbrennen auf die Entzündungstemperatur erhitzt im Sauerstoffgase mit viel mehr Glanz,

als an der Luft. Sie verbinden sich dabei mit dem Sauerstoffe. Ein glimmender Holzspan entzündet sich; Schwefel, im Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt mit sehr heller blauer, Phosphor mit blendend weisser Flamme. Glühendes Eisen verbrennt mit hellem Glanze u.s.w. Der Sauerstoff verbindet sich mit den meisten Elementen direkt; man nennt die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff Oxyde und den Vorgang der Verbindung mit Sauerstoff Oxydation.

Lässt man den elektrischen Funken (oder besser stille elektrische Entladungen) durch Sauerstoffgas schlagen, so nimmt man einen eigenthümlichen Geruch war; der Sauerstoff, welcher längere Zeit so behandelt wurde, riecht eigenartig und wirkt weit kräftiger oxydirend auf andere Körper ein.

Man bezeichnet diesen veränderten Sauerstoff als Ozon. Bei der Umwandlung von Sauerstoff in Ozon tritt eine Volumsverminderung ein — Ozon ist demzufolge (im Moleküle) verdichteter Sauerstoff. Das Volumgewicht desselben ist $1\frac{1}{2}$ mal so gross als jenes von Sauerstoff d.h. 3 Raumtheile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumtheilen Ozon.

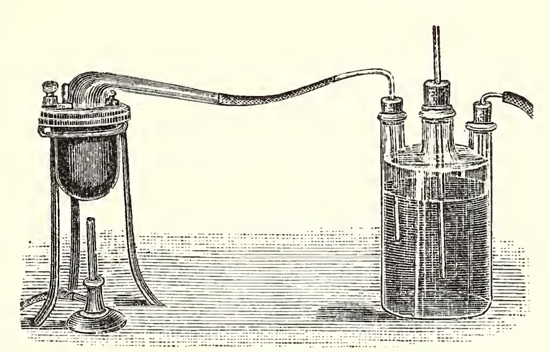


Fig. 1.

Ozon bildet sich bei vielen langsamen Oxydationsprozessen und beim raschen Verdunsten grösserer Mengen Wasser; unter dem Einflusse des Lichtes nehmen flüchtige Oele und Aether Sauerstoff aus der Luft auf und führen denselben in Ozon über. Da Ozon aus Jodkalium und anderen Jodverbindungen Jod auszuscheiden vermag färben sich jodirte Kollodien, welche mit ozonisirtem Aether angesetzt wurden, rasch roth.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass ein Grundstoff in zwei oder mehreren Zuständen auftritt und dabei bezüglich gewisser Eigenschaften oft die grösste Verschiedenheit äussert, bezeichnet man als Allotropie; man sagt im obigen Falle, der Sauerstoff existire in zwei allotropischen Modifikationen.

Wasserstoff (Hydrogenium).

Symb. = H. AG. = 1.

Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches 14,43 mal leichter als Luft ist. Er lässt sich bei — 150 °C und einem Drucke von 650 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichten. Der Wasserstoff brennt angezündet mit farbloser Flamme, indem er sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu Wasser verbindet. Er findet sich selten im freien Zustande; in grösster Menge gebunden an Sauerstoff als Wasser.

Zur Darstellung von Wasserstoff benutzt man Zink oder Eisen, welches mit verdünnter Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsapparate behandelt wird.

Ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff explodirt, wenn es mit einem brennenden Körper in Berührung kommt, mit starkem Knalle, weshalb dieses Gasgemisch Knallgas genannt wird. Bläst man in eine Wasserstoffflamme mittels einer geeigneten Vorrichtung (Linnemann'sches Gebläse) Sauerstoff, so erhält man eine sehr heisse schwachleuchtende Flamme. Bringt man in diese Flamme einen Kalk-, Magnesia- oder Zirkoncylinder (Plättchen), so wird derselbe weissglühend und giebt ein an chemisch wirksamen Strahlen reiches Licht (Drummondsches Kalklicht), welches zu Projektionszwecken, photographischen Vergrösserungen wie auch zur Herstellung von Mikrophotographien vielfache Verwendung findet. Statt des Wasserstoffgases kann auch Leuchtgas verwendet werden.

Der Wasserstoff vermag bei entsprechend hoher Temperatur gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen diesen zu entziehen, wobei Wasser gebildet wird — bringt man z. B. in einer Glasröhre Kupferoxyd zum Glühen und leitet Sauerstoff darüber, so wird dasselbe in Kupfer verwandelt, während am anderen Ende des Rohres Wasserdampf entweicht. Man nennt diese Vorgänge der Entziehung von Sauerstoff aus einer Verbindung: Reduktion und bezeichnet die Körper, welche das Vermögen anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen besitzen als reduzierende Substanzen.

Oxyde des Wasserstoffs.

Wasser (Wasserstoffoxyd) H_2O. MG. = 18. Wasser bildet sich durch direkte Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff bei der Verbrennung des ersteren an der Luft, sowie beim Verbrennen wasserstoffhältiger organischer Körper.

Wenn man Wasser der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wird dasselbe in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Wenn man diese Zersetzung in dem nebenstehend (S. 7) gezeichneten kleinen Apparate vornimmt, wird man an den graduirten Rohren nach einiger Zeit bemerken, dass sich von dem einen Bestandtheile, dem Wasserstoff, zweimal so viel dem Volumen nach abscheidet als vom Sauerstoff. Das Verhältniss der Gewichte gleicher Raumtheile Sauerstoff und Wasserstoff ist 1 : 16. Wenn daher zwei Raumtheile Wasserstoff mit einem Raumtheile Sauerstoff verbunden sind, so ist das Verhältniss ihrer Gewichte wie 2 : 16 oder 1 : 8.

Das Wasser ist in reinem Zustande eine geruchlose, farblose Flüssigkeit, welche bei 0 °C erstarrt und bei 100 °C siedet.

Wenn man Kochsalz in Wasser bringt, so wird man nach kurzer Zeit, wenn genügend Wasser vorhanden war, nichts mehr von dem Kochsalze wahrnehmen: das Kochsalz hat sich im Wasser gelöst. Eine grosse Anzahl von festen Körpern sind in Wasser löslich. Beim Auflösen eines Körpers in einem Lösungsmittel wird man stets eine Temperaturveränderung konstatiren können, auch wird man finden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung mit jenem des Wassers = 1 vergleicht, dass dieses sich geändert hat. Diese Aenderung steht mit dem Ge-

halte der Lösung an fester Substanz in einem bestimmten Verhältnisse, so dass man, wenn nur ein Körper in einem bestimmten Lösungmittel gelöst war, von der Dichte auf den Gehalt der Lösung an dem betreffenden Körper schliessen kann. Dies ist, da die Durchführung einer Dichtebestimmung mittels des Araeometers eine sehr einfache ist, eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Lösungen, welche sehr häufig im Laboratorium des Photographen und Reproduktionstechnikers zur Bestimmungen des Gehaltes der Silberbäder an Silbernitrat, der Eisenchloridlösungen an Eisenchlorid u.s.w. angewandt wird. Die Gehaltsbestimmung von Lösungen auf diesem Wege ist nur zulässig, wenn ausser dem zu ermittelnden Körper keine fremden Stoffe, welche die Dichte beeinflussen, in der Lösung enthalten sind.

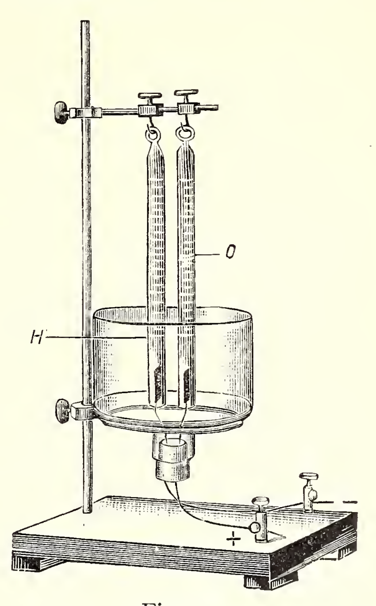


Fig. 2.

Aus manchen Lösungen scheiden sich die gelösten Stoffe beim langsamen Verdunsten oder bei Abkühlung der konzentrirten heissen Lösung in Form regelmässiger von geometrischen Figuren begrenzter Gebilde ab, welche wir Krystalle und den Vorgang ihrer Bildung krystallisieren nennen. Bei dem Entstehen von Krystallen spielt das Wasser oft eine bedeutende Rolle, indem es in manchen Krystallen in gebundener Form als Krystallwasser enthalten ist. Verbindungen, welche Krystallwasser enthalten, geben dasselbe häufig beim Liegen an der Luft ab; man sagt von solchen Körpern, sie verwittern. Andere Substanzen ziehen Wasser aus der Luft an, in welcher sich dasselbe in Form von Wasserdampf stets findet; solche Substanzen heissen hygroskopisch, z. B. Chlorcalcium, Chlorzink u. a. welche in kurzer Zeit an der Luft zerfliessen. Beim Erhitzen geben die meisten krystallwasserhaltigen Körper dieses ab und gehen in pulverige Massen über. Man bezeichnet das Erhitzen zum Zwecke der Austreibung des Wassers als Kalzinieren (krystallisierte und kalzinierte Soda). Reines Wasser siedet bei einem Barometerstande von 760 mm bei 100 °C, wobei es sich in Dampf verwandelt. Leitet man den Wasserdampf durch von aussen abgekühlte Rohre oder Gefässe, so geht er wieder in den tropfbar flüssigen Zustand über. Man bezeichnet jenen Vorgang, bei welchem eine Flüssigkeit in Dampf übergeführt und dieser Dampf an geeigneter Stelle wieder zur Verdichtung durch Abkühlung gebracht wird, als Destillation. Dabei bleiben in der Flüssigkeit gelöst gewesene Körper in dem Gefässe, in dem die Erhitzung erfolgte, zurück. Das Destillat, d. h. die durch Abkühlung des Dampfes erhaltene Flüssigkeit, ist also frei von festen Körpern. — (Destilliertes Wasser). Das Wasser lässt sich durch Destillation leicht reinigen. Auch bei niederer Temperatur findet eine langsame Verdampfung (Verdunstung) des Wassers an der Luft statt; in Folge dieses

Umstandes verdunsten von der Oberfläche der grossen die Erde zu $^4/_5$ bedeckenden Wassermassen fortwährend grosse Mengen von Wasser, welche Wolken bilden und als Schnee oder Regen wieder zur Erde zurückkehren. Regenwasser ist eine Art destillierten Wassers und somit frei von fremden festen Substanzen. Es wird vom Erdboden aufgenommen und löst aus demselben viele Stoffe auf, sodass es, wenn es als Quell zu Tage tritt, oder aus einem Brunnen geschöpft wird, je nach der Natur des Bodens, den es durchsickert hat, mehr oder weniger feste Stoffe gelöst enthält. Diese Stoffe sind sehr verschiedener Natur; meistens ist es Kalk oder Magnesia in Form von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Enthält ein Wasser viel von diesen Stoffen, so nennt man es ein hartes Wasser, im entgegengesetzten Falle ein weiches Wasser. Das harte Wasser zersetzt alkoholische Seifenlösung unter Flockenbildung und giebt beim Kochen Ausscheidungen mineralischer Natur. Es eignet sich nicht gut für gewisse Zwecke, so z. B. zur Herstellung von Goldbädern, zum Ansetzen von Silberbädern und von Entwicklerflüssigkeiten. Für derartige Zwecke ist es am besten, wenn man destilliertes Wasser verwendet. In Ermanglung dessen kann man Regenwasser oder Flusswasser benutzen. Hartes Wasser ist auch, da es Seifenlösung zersetzt, indem unlösliche Kalkseife entsteht zum Anreiben der lithographischen Tusche (aus Seife, Fett, Wachs, und Kienruss bestehend) nicht geeignet.

Wasser, welches man zu photographischen Zwecken benutzen will, soll möglichst frei von Nitraten, Nitriten, Ammoniak und organischen Stoffen sein. Ein Gehalt von Nitraten in Wasser lässt sich nachweisen, indem man 100 ccm zur Trockne verdampft, einen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure und einen Tropfen Brucinlösung zufügt, bei Gegenwart von Nitraten entsteht eine Blaufärbung. Nitrite werden nachgewiesen, wenn man dem Wasser einige Tropfen Schwefelsäure zufügt und dann ein Gemenge von Jodkaliumlösung und Stärkekleister (Blaufärbung). Ammoniak lässt sich mit Hülfe von Nesslers Reagens: (6 gr Jodkalium in möglichst wenig Wasser gelöst, soviel Sublimatlösung, dass der Niederschlag, welcher anfangs entsteht, sich eben noch löst, und 15 gr Aetzkali — das Ganze auf 1200 ccm verdünnt) nachweisen. Bei etwas grösserem Ammoniakgehalt entsteht ein brauner Niederschlag bei geringem Ammoniakgehalt eine gelbe Trübung. Destilliertes Wasser darf beim Verdampfen (auf einem Uhrglase oder in einer kleinen Platinschale) keinen Rückstand hinterlassen.

Es giebt Wässer, welche verhältnissmässig grosse Mengen von gewissen Mineralbestandtheilen enthalten; solche Wässer heissen Mineralwässer.

Waserstoffdioxyd. (Wasserstoffsuperoxyd. Wasserstoffhyperoxyd) H_2O_2. MG. = 34.

Der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff ausser zu Wasser auch zu einer Verbindung, welche zweimal soviel Sauerstoff als das Wasser enthält: zu Wasserstoffdioxyd. Dieser Körper kann nicht direkt aus den beiden Elementen hergestellt werden, sondern wird durch doppelte Umsetzung erhalten, indem man Bariumdioxyd mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Wasser und Kohlensäure behandelt: $\underset{\text{Bariumdioxyd}}{BaO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Bariumcarbonat}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O_2}$

Im reinen Zustande ist das Wasserstoffdioxyd eine dickliche farblose Flüssigkeit (Spez. Gew. = 1.45) welche sich sehr leicht zersetzt. Bei dieser Zersetzung wird Sauerstoff frei, welcher im Augenblicke des Freiwerdens viel kräftiger oxydirend wirkt als freies Sauerstoffgas. Wir bezeichnen ein Element im Augenblicke des Freiwerdens aus einer Verbindung als im „status nascendi" befindlich und es ist eine Thatsache, welche sich durch die Theorie leicht erklären lässt, dass die Körper im „status nascendi" weit energischer wirken als im freien Zustande. Das Wasserstoffdioxyd ist deshalb ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Es zerstört viele Pflanzen- und Thierfarbstoffe. Wasserstoffdioxyd entsteht übrigens bei sehr vielen chemischen Prozessen insbesondere Oxydationen, wenn z. B. Phosphor in Berührung mit Luft und Wasser gebracht wird, wenn Pyrogallol oder Gerbsäure einer langsamen Oxydation an der Luft unterzogen werden u. A. Zu erwähnen ist noch, dass manche Metalle (Silber, Gold u.s.w.) das Wasserstoffdioxyd zu zersetzen vermögen, ohne dass sie sich dabei selbst verändern würden.

Das Wasserstoffdioxyd wird zum Bleichen von verschiedenen organischen Stoffen (Elfenbein, Federn u.s.w.) verwendet. Alte vergilbte Kupferstiche und Drucke lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd bei vorsichtiger Anwendung ziemlich gut restaurieren, indem dasselbe wohl den Farbstoff im Papier angreift, die Druckerschwärze aber nicht verändert.

Stickstoff (Nitrogenium).

Symb. = N. AG. = 14,01 (14).

Farbloses Gas ohne Geruch und ohne Geschmack; findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 75,5 Thl. Stickstoff, 1,5 Thl. Argon[1]) und 23 Thl. Sauerstoff darstellt. In Verbindung mit anderen Elementen findet sich Stickstoff im Thier- und Pflanzenreiche. Wenn man der Luft den Sauerstoff entzieht, erhält man ein Gemenge von Stickstoff und Argon. Reinen Stickstoff stellt man durch Erhitzen von Ammoniumnitrit dar. Stickstoff ist nicht brennbar, verbindet sich nur schwierig direkt mit anderen Elementen, während er in seinen Verbindungen dieses träge Verhalten meist nicht zeigt.

Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff.

Wir kennen fünf Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff; dieselben enthalten auf je 28 Gewichtstheile Stickstoff, 16, 32, 48, 64 und 80 Gewichtstheile Sauerstoff,

Wenn wir diese Verbindungen näher betrachten, werden wir bemerken, dass sich mit je 28 Gwthl. Stickstoff 1×16, 2×16, 3×16, 4×16, 5×16 Gwthl. Sauerstoff verbunden haben. Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff in den Verhältnissen $2 : 16$ und $2 : 2 \times 16$. — In beiden Fällen haben wir Beispiele für ein weiteres Grundgesetz der

[1]) Argon ist ein gasförmiges Element; dasselbe wurde erst vor zwei Jahren von Raleygh und Ramsay als solches und als normaler Bestandtheil der Luft erkannt; es zeichnet sich vor dem Stickstoff durch sein eigenthümliches spectrales Verhalten und die Eigenschaft sich noch schwerer mit anderen Elementen direkt zu verbinden als dieser, aus, welche Eigenschaft zur Darstellung des Argon benutzt wird.

Chemie, für das Gesetz der multiplen Proportionen, welches lautet: Wenn zwei Elemente sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, so stehen die relativen Mengen des einen, welche sich mit ein und derselben Menge des anderen Elementes verbinden, untereinander in einem einfachen durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse.

Auf das Gesetz von den konstanten (s. Einleitung) und auf jenes der multiplen Proportionen gründete Dalton die chemische Atomtheorie. Nach dieser heute allgemein angenommenen Hypothese ist die Materie nicht unbegrenzt theilbar, sondern es besteht jeder Stoff in letzter Linie aus kleinsten Theilchen: Atomen. Diese Atome sind bei einem und demselben Elemente naturgemäss unter sich gleich, also auch gleich schwer, dagegen sind die Atome verschiedener Elemente sowohl in ihren anderen Eigenschaften als auch im Gewichte verschieden. Die bisher als Verbindungsgewichte bezeichneten relativen Gewichtsmengen der Elemente sind zu Folge der Atomtheorie die relativen Gewichte der einzelnen Atome auf Wasserstoff = 1 bezogen, und die Symbole, deren wir uns zur Bezeichnung der Verbindungsgewichte bedienen, stellen nunmehr die Atome der Elemente dar.

Chemische Verbindungen bringt man dadurch zum Ausdrucke, dass man die den einzelnen Komponenten entsprechenden Symbole neben einander setzt. Auf diese Weise erhält man „chemische Formeln“. So bedeutet die Formel H_2O eine Verbindung, deren kleinste Theilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehen, die Indexziffer rechts vom Symbol giebt die Zahl der Atome des betreffenden Elementes, welches die Verbindung enthält, an. Die Formel H_2O_2 bezeichnet eine Verbindung, deren kleinste Theilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehen u.s.w. Die kleinsten Theilchen der Verbindungen werden Molekel oder Moleküle genannt. Sie können für sich existiren, während man von den Atomen annimmt, dass sie für sich allein nicht — sondern nur miteinander verbunden bestehen können.

Das relative Gewicht eines Moleküls wird Molekulargewicht genannt und man erhält das Molekulargewicht einer Verbindung, wenn man die Gewichte der einzelnen Atome, aus denen sie besteht, addirt.

Wenn sich die einfachen Körper im gasförmigen Zustande vereinigen, gestalten sich, da die Volumgewichte derselben gleich den Atomgewichten sind, die Verhältnisse sehr einfach. Das Volumgewicht einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist nur halb so gross als das Molekulargewicht derselben; die Moleküle nehmen in gasförmigem Zustande den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein.

Es ist das Molekulargewicht des Wassers	= 17,96
das Volumgewicht	= 8,98
das Molekulargewicht des Ammoniak	= 17,01
das Volumgewicht	= 8,50

Das Zeichen für Wasser H_2O bedeutet nicht bloss dass dasselbe eine Verbindung zwischen zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff darstellt, sondern sagt uns auch, dass zwei Volumen Wasserstoff sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf verbunden haben.

Mit Hilfe der Atomgewichte kann man, wenn man die Formeln der einzelnen Verbindungen kennt, leicht berechnen, welche Gewichtsverhältnisse bei den Umsetzungen der Verbindungen ins Spiel kommen und sich die Quantität des zu erhaltenden Produktes bei chemischen Umsetzungen im Vorhinein berechnen, z. B.: Wie viel Jodkalium benöthigt man zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Jodsilber? Das Molekulargewicht des Silbernitrats ist 169,66, jenes des Jodkaliums 165,58; ein Molekül Jodkalium erfordert ein Molekül Silbernitrat nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ.$$

wobei ein Molekül Jodsilber = 234,2 entsteht Also brauchen 169,66 g Silbernitrat 165,58 g Jodkalium, daher werden 100 g Silbernitrat

$$\frac{165{,}58 \times 100}{169{,}66} = 97{,}59 \text{ g}$$

Jodkalium benöthigen.

Diese Berechnungsweise wird Stöchiometrie und die Rechnungen werden stöchiometrische Rechnungen genannt.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff direkt selbst bei sehr stark erhöhter Temperatur nicht, wohl aber, wenn der elektrische Funke durchschlagen gelassen wird, in welchem Falle rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd entstehen. Das Stickstoffdioxyd geht bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure über, eine Verbindung welche den Ausgangspunkt für die verschiedenen Stickstoffverbindungen bildet.

Salpetersäure HNO_3, MG. = 63, wird gewöhnlich aus dem Chilisalpeter ($NaNO_3$), einem Minerale, welches sich an der Küste von Chili in grossen Mengen findet, hergestellt, indem man dieses Salz mit Schwefelsäure erhitzt; es entsteht durch Doppelumsetzung Salpetersäure:

$$\underset{\text{Chilisalpeter}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}$$

Die Darstellung geschieht in grossen gusseisernen Cylindern und wird die entweichende Säure in thönernen Gefässen (Tourrils) zum Kondensiren gebracht. Reine Salpetersäure ist eine farblose rauchende ätzende Flüssigkeit vom spez. Gew. = 1,53 bei 15 °C. — Am Lichte färbt sie sich gelb indem Zersetzung eintritt und Oxyde des Stickstoffes unter freiwerden von Sauerstoff sich ausscheiden. Die gewöhnliche Salpetersäure des Handels enthält nur 68% HNO_3 siedet bei 120,5 °C und führt den Namen Scheidewasser, weil sie die Eigenschaft Silber und viele andere Metalle aufzulösen besitzt, hingegen das Gold nicht angreift.

Rothe, rauchende Salpetersäure nennt man eine Salpetersäure, welche viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält.

Es ist in vielen Fällen wünschenswerth den Gehalt einer verdünnten Säure an Salpetersäure zu kennen. Da derselbe zu der Dichte in einem gewissen Verhältnisse steht, kann man durch Ermittlung der Dichte der fraglichen Säure mit Zuhilfenahme der nachfolgenden Tabelle leicht den Gehalt an Salpetersäure bestimmen.

Dichte und Gehalt der Salpetersäure. (Nach Kolb).

Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3	Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3	Grade Baumé	Spez. Gewicht	100 Thl. enthalten bei 15° HNO_3
0	1,000	0,2	18	1,143	23,6	36	1,334	52,9
1	1,007	1,5	19	1,152	24,9	37	1,346	55,0
2	1,014	2,6	20	1,161	26,3	38	1,359	57,3
3	1,022	4,0	21	1,171	27,8	39	1,372	59,6
4	1,029	5,1	22	1,180	29,2	40	1,384	61,7
5	1,036	6,3	23	1,190	30,7	41	1,398	64,5
6	1,044	7,6	24	1,199	32,1	42	1,412	67,5
7	1,052	9,0	25	1,210	33,8	43	1,426	70,6
8	1,060	10,2	26	1,221	35,5	44	1,440	74,4
9	1,067	11,4	27	1,231	37,0	45	1,454	78,4
10	1,075	12,7	28	1,242	38,6	46	1,470	83,0
11	1,083	14,0	29	1,252	40,2	47	1,485	87,1
12	1,091	15,3	30	1,261	41,5	48	1,501	92,6
13	1,100	16,8	31	1,275	43,5	49	1,516	96,0
14	1,108	18,0	32	1,286	45,0	49,5	1,524	98,0
15	1,116	19,4	33	1,298	47,1	49,9	1,530	100,0
16	1,125	20,8	34	1,309	48,6			
17	1,134	22,2	35	1,321	50,7			

Säuren, Basen, Salze.

Die Salpetersäure ist das erste Beispiel einer wichtigen Reihe von Verbindungen, welche wir Säuren nennen.

Die Säuren sind meistens in Wasser löslich, haben sauren Geschmack und die Eigenschaft blaues Lakmuspapier (mit Lakmusfarbstoff gefärbtes ungeleimtes Papier) roth zu färben. Alle Säuren enthalten Wasserstoff. Derselbe ist entweder mit einem Elemente verbunden oder mit einer Elementengruppe, in welch letzteren Fällen stets Sauerstoff zugegen ist; diese Säuren führen deshalb den Namen Oxysäuren. Die Oxysäuren lassen sich als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist, auffassen; so ist die Salpetersäure eine Oxysäure des Stickstoffes und entspricht der Formel NO_2 OH. Wenn man den Wasserstoff einer Oxysäure durch ein Metall ersetzt, verschwinden die sauren Eigenschaften und es entsteht eine Verbindung, welche wir als Salz bezeichnen. Salze entstehen, wenn das betreffenden Metall in der Säure aufgelöst wird oder aber, wenn man gewisse Sauerstoffverbindungen der Metalle, (Oxyde oder Hydroxyde) mit den Säuren zusammenbringt. Die in Wasser leicht löslichen Metalloxyde besitzen die Eigenschaften rothes Lakmuspapier blau zu färben und schmecken laugenhaft, man bezeichnet sie als Alkalien und sagt von einem Stoffe, welcher die Eigenschaft besitzt, durch Säure geröthetes Lakmuspapier blau zu färben: er reagiert alkalisch. Setzt man zur Auflösung eines Alkalis eine Säure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der alkalische als der saure Geschmack, die Lösung reagirt nicht mehr auf Lakmuspapier, sie ist neutral und enthält das Salz des betreffenden Alkalimetalls und der Säure.

Die Alkalien haben eine grosse Neigung sich mit den Säuren unter Bildung von Salzen zu verbinden, ähnlich verhalten sich viele andere Oxyde und Hydroxyde, man bezeichnet dieselben als Basen.

Fast alle Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in Wasser löslich. Viele derselben wie z. B. Silbernitrat, Urannitrat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat u.s.w. finden zu photographischen Zwecken Verwendung. Die Salpetersäure besitzt ein Atom Wasserstoff, welches durch Metalle ersetzbar ist. Wir nennen solche Säuren einbasische Säuren zum Unterschiede von anderen Säuren, welche z. B. zwei oder drei Atome durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff im Moleküle besitzen und zwei- resp. dreibasische Säuren genannt werden.

Die Salpetersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele unorganische, wie auch auf organische Stoffe ein. Die meisten Metalle werden von Salpetersäure angegriffen (eine Ausnahme bilden Gold, Platin und die Metalle der Platingruppe). Sie wird aus diesem Grunde als Aetzmittel für Kupfer, Messing und Zink angewendet. Kupfer und Messing ätzt man mit starker Säure; es entwickelt sich hierbei Stickstoffdioxyd NO_2, welches eingeathmet gesundheitsschädlich wirkt, weshalb solche Aetzungen in gut ventilierten, mit Abzügen versehenen Räumen vorgenommen werden sollen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Das Stickstoffoxyd, ein farbloses Gas nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Stickstoffdioxyd NO_2. Zink ätzt man mit verdünnter Säure (2—6 %ig), dabei wird einerseits Stickoxydulgas gebildet, andererseits wird Wasserstoff frei, welcher im status nascendi auf die Salpetersäure einwirkt, wobei Ammoniumnitrat gebildet wird:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2\,H$$
$$2\,HNO_3 + 4\,H_2 = NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

bei etwas konzentrirteren Säuren (über 10 %ig) verläuft der Aetzprozess bereits anders, indem kein Ammoniumnitrat sondern verschiedene Stickstoffoxyde entstehen und zwar um so höhere, je konzentrierter die Säure war,

Zink oder Aluminium wird durch alkalische Lösungen von Nitraten angegriffen; dabei wird der Stickstoff in Ammoniak umgewandelt. Die Salpetersäure wird auch in der Photolithographie als Aetzmittel verwendet und zwar benutzt man sehr verdünnte mit Gummi angerührte Lösungen derselben.

Entzieht man der reinen konzentrierten Salpetersäure Wasser, indem man zu derselben Phosphorpentoxyd fügt, so erhält man bei niederer Temperatur farblose Krystalle von Salpetersäureanhydrid (Stickstoffpentoxyd N_2O_5, MG. = 118), einer sehr unbeständigen Verbindung, welche beim Erhitzen explodiert und mit Wasser Salpetersäure liefert. Wir nennen Oxyde, welche mit Wasser zusammengebracht Säuren geben, Anhydride.

Stickoxydul (Stickstoffmonoxyd) N_2O, MG. = 44, entsteht, wenn Zink mit sehr verdünnter kalter Salpetersäure (Spez. Gew. = 1,1) behandelt wird, es ist ein farbloses süsslich schmeckendes Gas, welches als Anästeticum bei Zahnoperationen dient. (Lustgas).

Untersalpetrige Säure HNO, MG. = 31. Die freie Säure kennt man nicht, wohl aber Salze derselben (Hyponitrite) wie z. B. das Silberhyponitrit, welches ein gelbes in Wasser lösliches Pulver darstellt.

Stickstoffoxyd NO, MG. = 30 entsteht, wenn mässig konzentrierte Salpetersäure auf gewisse Metalle wie z. B. Kupfer, Messing, Eisen, Nickel u. s. w. einwirkt. Farbloses Gas, wird an der Luft rothbraun, indem sich Stickstoffdioxyd NO_2 bildet.

Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) N_2O_3, MG. = 76, rothbraunes Gas, giebt in eiskaltes Wasser geleitet, eine blaue Lösung von salpetriger Säure; diese Säure ist sehr unbeständig, dagegen sind ihre Salze, welche man Nitrite nennt, beständig und finden, da sie leicht unter gewissen Umständen Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in Nitrate umwandeln, Anwendung als Reduktionsmittel, — z. B. im Feer-schen Primulinprozess, bei der Photographie in natürlichen Farben, im Copirprozesse.

Stickstoffdioxyd (Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd) NO_2, MG. = 46, entsteht, wenn Stickstoffoxyd mit Sauerstoff in Berührung kommt (s. o.). Braunrothe Dämpfe, welche sich mit Wasser in Stickstofftrioxyd und Salpetersäure oder Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzen; man hielt dieses Gemisch für eine Säure und nannte dasselbe deshalb Untersalpetersäure.

Diese Oxyde spielen bei den Aetzprozessen mit Salpetersäure eine gewisse Rolle.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak NH_3, MG. = 17. Ammoniak bildet sich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen in Fäulniss übergehen. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht Ammoniak, welches sich in dem wässerigen Antheile des Destillates findet und aus diesem gewonnen wird, indem man es mit Salzsäure versetzt, eindampft und die konzentrirte Lösung mit Aetzkalk erhitzt. Es entweicht Ammoniakgas; dasselbe ist im reinen Zustande arblos, besitzt einen stechenden Geruch und schmeckt laugenhaft. Es ist in Wasser sehr leicht löslich (1 ccm Wasser löst bei 0 ° C. 1148 ccm Ammoniakgas). Die Lösung schmeckt laugenhaft, riecht intensiv nach Ammoniak und führt den Namen Aetzammoniak oder Salmiakgeist. Je mehr Ammoniak das Aetzammoniak enthält, desto geringer ist die Dichte der Flüssigkeit; man kann, indem man die Dichte mittels eines Araeometers oder mittels des Piknometers bestimmt, aus nebenstehender Tabelle den Gehalt des Aetzammoniaks an Ammoniakgas entnehmen.

Das Ammoniakgas lässt sich bei einem Drucke von 7 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei —35 ° C. siedet. Dieses Verhalten wird zur Herstellung von künstlichem Eis (Eisfabrikation nach Carré's Verfahren) benutzt.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässrigen Lösung und die Dichte der letzteren bei + 14° C. (Nach Carius).

Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak	Spec. Gewicht	Proc. Ammoniak
0,8844	36,0	0,9052	27,0	0,9314	18,0	0,9631	9,0
0,8864	35,0	0,9078	26,0	0,9347	17,0	0,9670	8,0
0,8885	34,0	0,9106	25,0	0,9380	16,0	0,9709	7,0
0,8907	33,0	0,9133	24,0	0,9314	15,0	0,9749	6,0
0,8929	32,0	0,9162	23,0	0,9449	14,0	0,9790	5,0
0,8953	31,0	0,9191	22,0	0,9484	13,0	0,9831	4,0
0,8976	30,0	0,9221	21,0	0,9520	12,0	0,9873	3,0
0,9001	29,0	0,9251	20,0	0,9556	11,0	0,9915	2,0
0,9026	28,0	0,9283	19,0	0,9593	10,0	0,9959	1,0

Das Ammoniak ist eine Verbindung, welche in der Photographie (Emulsionsbereitung) sowie in den Druckverfahren sehr häufig Anwendung findet.

Das Ammoniak vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, z. B.

$$NH_3 + HNO_3 = \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4NO_3}$$

und man wird, wenn man die Formeln dieser Salze mit jenen der Salze der Alkalien vergleicht, eine grosse Aehnlichkeit finden. Die Gruppe NH_4 Ammonium spielt die Rolle eines einwertigen Metalles, und man nimmt an, dass das Ammoniak, wenn es in Wasser gelöst wird, die Verbindung NH_4OH analog den Alkalimetallen bildet. Die Ammonsalze werden bei den Metallen besprochen werden.

Hydroxylamin NH_2OH; MG. = 33 entsteht, wenn Wasserstoff im status nascendi auf die Oxyde des Stickstoffes einwirkt. Es wird dargestellt, indem man Stickstoffoxyd (erhalten durch Behandeln von Kupferdrahtspähnen mit Salpetersäure) in eine erwärmte Mischung von Zinnstücken mit Salzsäure einleitet. Das resultirende salzsaure Hydroxylamin (Hydroxylaminchlorhydrat) $NH_3 \cdot OHCl$, kommt in den Handel in Form farbloser Krystalle.

Das technisch reine, salzsaure Hydroxylamin wurde ebenso wie das schwefelsaure Salz wegen seiner stark reducirenden Eigenschaften als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten empfohlen. Bei allen vortheilhaften Eigenschaften, welche dieser Körper sonst besitzt, konnte er sich bisher nicht in die Praxis einbürgern, weil die bei der Entwicklung auftretenden Gasblasen (Stickstoff) ein Abheben der Gelatineschicht häufig zur Folge haben. Das rohe Präparat dient unter dem Namen Reduziersalz (Reduzierlösung) zur Reduktion des Silbers aus Silberrückständen photographischer Provenienz. [1])

Das Hydroxylamin eignet sich, wie Verfasser fand, sehr gut zur Herstellung von Silberspiegeln auf Glas.

Hydrazin (Diamid) N_2H_4, MG. = 32. Dieser Körper ist im freien Zustande erst vor kurzer Zeit dargestellt worden; er ist ein rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Die Lösung reagiert

[1]) A. Lainer, Photogr. Corresp. 1890, S. 155 u. 209.

alkalisch und giebt mit Säuren ähnlich dem Ammoniak beständige Salze, z. B. $N_2 H_4 \cdot 2 H Cl$ Hydrazinchlorhydrat. Sowohl die Lösung von Hydrazin in Wasser als jene seiner Salze besitzet die Eigenschaft, Silber- und Kupfersalze zu reduciren, weshalb wiederholt Versuche angestellt wurden, es zur Entwicklung des latenten Bildes zu benutzen.[1])

Kohlenstoff.

Symb. = C. AG. = 11,97 (12).

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper; er kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor: krystallisirt als Diamant und als Graphit und amorph. Der Diamant findet sich in farblosen oder gelblichen bis schwarzen Krystallen von grosser Härte und grossem Lichtbrechungs vermögen. Verwendung als Schmuckstein und zum Glasschneiden. Der Graphit bildet blätterige, undurchsichtige bleigraue Krystalle oder krystallinische Massen (Reissblei), färbt stark ab, wird zur Fabrikation von Bleistiften verwendet. Der Graphit leitet die Elektricität, deshalb benutzt man ihn, um Körper aus nichtleitenden Substanzen, welche abgeformt werden sollen, leitend zu machen (galvanoplastische Herstellung von Druckplatten nach Holzschnitten). Der Graphit wird ferner in den Reproductionstechniken dazu verwendet, auf nassem Wege hergestellte Strichnegative durch mechanisches Anreiben mit dem feinst geschlämmten Pulver zu verstärken (trockene Verstärkung). Wegen seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien wird er auch zum Einstauben der Zinkclichées, zur Verstärkung der Deckung, vor der letzten Aetzung verwendet. Für diese Zwecke ist ebenfalls ein völlig sandfreier, feinst geschlämmter Graphit zu benutzen.

Der amorphe Kohlenstoff entsteht, wenn organische, wasserstoffhaltige Substanzen bei Luftabschluss der Glühhitze ausgesetzt werden, oder wenn eine unvollständige Verbrennung derselben vor sich geht. Durch Glühen von Steinkohle bei Luftabschluss erhält man Coaks-, von Holz die Holzkohle, von Knochen das Spodium. Manche Materialien geben eine sehr feine, leichte und lockere Kohle, wie z. B. Weintrestern, Rebenholz, Korkabfälle, welche Kohle das Material zur Erzeugung von verschiedenen schwarzen Farben für die Drucktechniken, wie Frankfurterschwarz, Drusenschwarz, Spanischschwarz und Rebenschwarz abgeben.

Durch unvollkommene Verbrennung von Kienholz erhält man den Kienruss. Durch eine solche von fetten, ätherischen und Mineralölen in eigens construirten Lampen erhält man den Lampenruss. Derselbe wird gesammelt, und, um ihn von anhaftenden brenzlichen Theilen zu befreien, in luftdicht verschlossenen eisernen Cylindern ausgeglüht. Er dient zur Herstellung der Druckerschwärze, welche ausser diesem Bestandtheil noch Lein- oder Nussöl, etwas Seife und Berlinerblau enthält, ferner zur Bereitung der chinesischen Tusche, welche aus feinstem Russ, einem Bindemittel, Gummi oder feinem Leim und etwas Moschus besteht. Die lithographische (chemische, autographische) Tusche besteht aus Seife, Talg, gelbem Wachs, Schellack und Russ. Feinstvertheilter Kohlen-

[1]) Photogr. Wochenbl. 1889, S. 118.

stoff dient ferner als Pigment bei Herstellung von Kohledruckpapier und im Charbon-Velourverfahren, sowie zur Erzeugung von verschiedenen Farben: Kreidefarbe, Wachsfarbe, Ueberdruckfarbe, wie selbe im Stein- und Lichtdrucke Verwendung finden.

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff.

Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid), CO_2, MG. = 44.

Wenn Kohle oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Luftüberschuss verbrennt, bildet sich Kohlendioxyd. Diese Verbindung, ein farb- und geruchloses Gas von säuerlichem Geschmacke, findet sich auch in der Luft sowie im Wasser, in manchen Mineralwässern sogar in erheblichen Mengen (Säuerlinge). Behufs Darstellung von Kohlendioxyd zersetzt man die Salze der (hypothetischen) Kohlensäure H_2CO_3 (Carbonate) mit Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Wenn man gewisse Carbonate erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd und es bleibt das Oxyd des betreffenden Metalles zurück:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Das Kohlendioxyd ist 1,53 mal schwerer als die Luft; man kann es deshalb aus einem Gefäss in ein anderes umleeren. Es entsteht beim Athmen der Menschen und Thiere, wobei der Sauerstoff der Luft in den Lungen unter Bildung von Kohlendioxyd verbraucht und letzteres mit dem inaktiven Stickstoff wieder ausgeathmet wird. Die Pflanzen nehmen unter dem Einflusse des Lichtes Kohlendioxyd aus der Luft auf und scheiden Sauerstoff aus, während im Finstern der umgekehrte Prozess vor sich geht. — Bei der geistigen Gährung entsteht ebenfalls Kohlendioxyd.

Durch Druck lässt sich das Kohlendioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. = — 78 °C) verdichten (flüssige Kohlensäure). Wenn man Kohlendioxyd in Wasser, welches Kalk gelöst enthält (Kalkwasser) treten lässt, bildet sich ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Das Kohlendioxyd steht zur Kohlensäure, welche man im freien Zustande nicht kennt; in demselben Verhältnisse wie das Stickstoffpentoxyd zur Salpetersäure; es ist das Anhydrid der hypothetischen Kohlensäure und wird in der Praxis fälschlich Kohlensäure genannt. Die Kohlensäure besitzt im Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, sie ist daher eine zweibasische Säure.

Während einbasische Säuren nur eine Reihe von Salzen geben können, existieren bei zweibasischen Salzen deren zwei, je nachdem nur eines oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Im ersteren Falle erhält man Salze, welche meist sauer reagieren, saure Salze, im zweiten Falle werden neutrale Salze gebildet. Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen miteinander Doppelsalze zu bilden. (z. B. Alaun).

Kohlenoxyd CO, MG. = 28. Wenn Kohle bei ungenügendem Luftzutritte verbrennt oder wenn Kohlendioxyd über glühende Kohle geleitet wird, entsteht Kohlenoxyd:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Es ist ein farb- und geruchloses Gas von giftigen Eigenschaften, welches angezündet mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Diese beiden Elemente bilden miteinander eine grosse Anzahl von Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, welche dadurch, dass alle anderen Elemente in dieselben treten, zu einer fast unbegrenzten wird. Diese Verbindungen und deren Studium bilden einen eigenen Theil der gesammten Chemie: die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie, von welcher wir in diesem Buche das für unsere Zwecke Wichtige später kennen lernen werden.

An dieser Stelle sollen nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, das Methan, Aethan, Aethylen und Acetylen erwähnt werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind sämmtlich Gase, deren Zusammensetzung den Formeln CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und C_2H_2 entspricht. Aethylen und Acetylen finden sich im Leuchtgase, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht. Das letztere Gas bildet sich auch, wenn Calciumkarbid, eine Verbindung von Kohlenstoff und Calcium, mit Wasser zusammengebracht wird. Da es mit leuchtender Flamme brennt und an Leuchtkraft das Leuchtgas übertrifft, wird es wegen der Einfachheit seiner Darstellung an Orten wo kein Leuchtgas zur Verfügung steht, als Ersatz für dieses zur Beleuchtung benutzt. Das Calciumkarbid wird im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle im Grossen hergestellt und gelangt bereits in den Handel.

Die Fähigkeit der Elemente Wasserstoff zu binden, ist, wie wir gesehen haben, eine verschiedene. So bindet ein Atom Sauerstoff 2, Stickstoff 3, Kohlenstoff 4 Wasserstoffatome. Man nennt diese Fähigkeit Valenz oder Werthigkeit des betreffenden Elementes und sagt, der Sauerstoff ist 2-, der Stickstoff 3- und der Kohlenstoff 4-werthig.

Wenn man die Atome der Elemente in Verbindungen durch solche anderer Elemente ersetzt, so kann z. B. an Stelle von zwei Atomen eines einwerthigen Elementes wie der Wasserstoff ein Atom eines zweiwerthigen, oder an Stelle von drei Atomen eines einwerthigen Elementes ein Atom eines dreiwerthigen eintreten. Man sagt, ein Atom des zweiwerthigen Elementes Sauerstoff ist gleichwerthig oder äquivalent zwei Atomen des einwerthigen Wasserstoffes u.s.w.

Wenn man gewissen Molekülen, welche diesen Bindungen entsprechen z. B. H_2O, NH_3, CH_4 u.s.w. ein Atom Wasserstoff entzieht, bleiben Reste zurück, welche ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, also einwerthig sind wie HO (Hydroxyl), NH_2 (Amid), CH_3 (Methyl), u.s.w. Diese Reste, Radikale, existieren zwar im freien Zustande nicht, wohl aber mit einander verbunden wie H_2O_2 (HO - HO) Wasserstoffsuperoxyd, N_2H_4 (NH_2 - NH_2) Hydrazin, C_2H_6 (CH_3 - CH_3) Aethan u.s.w. Die Radikale verhalten sich also wie die Elemente, bezüglich der Verbindungen, welche sie eingehen; es können sich demgemäss auch ungleiche Reste vereinigen wie z. B. NH_2 - OH Hydroxylamin.

Wenn sich zwei zweiwerthige Elemente so vereinigen, dass dieselben gegenseitig ihre Werthigkeiten binden, so hat man es mit einer doppelten Bindung zu thun, O = O (Sauerstoffmolekül); auch dreiwerthige Bindungen kommen vor, N ≡ N (Stickstoffmolekül), $\begin{matrix} N = N \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ Stickoxydul; 3 Atome Sauerstoff vereinigen sich unter gewissen Umständen zu Ozon (Siehe S. 5); hierbei findet einfache Bindung statt $\begin{matrix} O - O \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$, welche geringere Haltbarkeit als die doppelte Bindung besitzt.

Formeln, wie die hier gegebenen, welche die Bindung erkennen lassen, heissen zum Unterschiede von den empirischen Formeln, welche nur die Zusammensetzung des Körpers veranschaulichen, rationelle oder Konstitutionsformeln (Strukturformeln).

Uebrigens ist der chemische Werth eines Elementes durchaus nicht immer derselbe, was die Aufstellung von Hypothesen über diesen Gegenstand erschwert; so ist Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gegen Chlor fünfwerthig, bei höherer Temperatur aber dreiwerthig. Der chemische Werth wechselt auch zuweilen mit der Natur des Elementes; Phosphor ist gegen Chlor, wie gesagt, fünfwerthig, gegen Wasserstoff dreiwerthig. Für viele Elemente lässt sich aber ein bestimmter Werth als normaler bezeichnen, so sind Wasserstoff, Chlor, Natrium, Kalium einwerthig, Sauerstoff, Calcium, Barium u. A. zweiwerthig. Dagegen sind Stickstoff und Phosphor drei- und fünfwerthig, Zinn und Blei zwei und vierwerthig u.s.w.

Chlor.

Symb. = Cl. AG. = 35.37 (35.4).

Das Chlor ist ein gasförmiges Element; es kommt in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen sehr häufig an Metalle gebunden vor. Die wichtigste in der Natur vorkommende Chlorverbindung ist das Kochsalz „Natriumchlorid“, aus welchem man das Chlorgas leicht darstellen kann, wenn man 22 Gwthl. desselben mit 10 Gwthl. Braunstein, 28 Gwthl. Schwefelsäure und 15 Gwthl. Wasser vorsichtig erwärmt:

$$4\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + \mathbf{Cl_2} + 2\,H_2O$$

Das Chlor ist ein grünlich gelbes Gas von eigenartigem, erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Es ist 2.45 mal schwerer als die Luft und kann daher durch Einleiten in lufterfüllte offene Gefässe, aus denen es in Folge seiner grösseren Dichte die Luft verdrängt, aufgefangen werden. Bei 0° und 6 Atmosphären Druck verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit vom — 32 °C Siedepunkt.

Das Chlor ist in Wasser löslich, diese Lösung, das Chlorwasser, besitzt die Eigenschaften des Gases. Es zersetzt sich ziemlich rasch im Lichte unter Bildung von Salzsäure[1]), weshalb es im Dunkeln aufzubewahren ist.

[1]) Neben der Salzsäure entsteht nach Popper auch Chlorsäure, am raschesten geschieht die Zersetzung unter Einwirkung der stärker brechbaren Strahlen.

Chlorgas wirkt auf viele Stoffe sehr energisch ein, es verbindet sich direkt mit allen Metallen, unter Umständen unter Feuererscheinung. Besonders gross ist die Neigung des Chlors sich mit Wasserstoff zu verbinden. Mischt man gleiche Raumtheile dieser Elemente, so erhält man ein explosibles Gasgemenge, das Chlorknallgas. Die Vereinigung kann durch Berührung mit einem brennenden Körper oder durch das Licht hervorgerufen werden. Bei grellem Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung sogar unter Explosion, während sie im zerstreuten Lichte langsamer vor sich geht. Das Maximum der Wirkung tritt im indigblauen Theile des Spektrums zwischen G und H und bei J auf. — Die Eigenschaft des Chlorknallgases, entsprechend der Menge des wirksamen Lichtes und der Einwirkungsdauer mehr oder weniger Chlorwasserstoffgas zu bilden, wurde zur Konstruktion eines Photometers (Bunsens Knallgasphotometer) benutzt.

Chlorgas wirkt auf viele organische Verbindungen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes heftig ein, während es im Dunkeln weniger energisch oder gar nicht wirkt (z. B. auf Methan, Aethylen, Essigsäure, Citronensäure, Aethyläther, Alkohol, Benzol, Naphthalin u.s.w.). Wenn man in eine mit Chlor gefüllte Flasche einige Tropfen erwärmtes Terpentinöl (Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) bringt, so entzündet sich dasselbe und verbrennt mit stark russender Flamme, indem das Chlor begierig den Wasserstoff des Terpentinöles an sich reisst und der freigewordene Kohlenstoff das Russen der Flamme bedingt. Chor wirkt im trockenen Zustande auf Farbstoffe wie z. B. Indigo nicht ein. Bei Gegenwart selbst nur geringer Mengen Wasser tritt aber sofort Entfärbung ein, indem der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor verbindet und Sauerstoff frei wird. In diesem Falle ist es also der im status nascendi befindliche Sauerstoff, welcher die Zerstörung des Farbstoffes bewirkt, auf den gewöhnlicher Sauerstoff ohne Wirkung bleibt. Es beruht dieses Verhalten des nascirenden Sauerstoffes darauf, dass die kleinsten Theilchen eines Körpers im freien Zustande nicht aus einem Atom, sondern aus mehreren bestehen. Während das Molekül eines Elementes eine Anzahl gleichartiger Atome vereinigt, besteht dasjenige einer Verbindung aus einer solchen von ungleichartigen Atomen. Wird ein Element aus einer Verbindung frei, so verbinden sich die einzelnen Atome unter sich, wenn kein Körper zugegen ist, auf den sie chemisch wirken können; im letzteren Falle aber wirkt die chemische Anziehungskraft des freien Atoms und dieses entzieht dem Körper jene Atome, zu welchen es eine grössere Verwandtschaft hat.

Chlorwasserstoff HCl, MG. = 36.4. Entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte unter gegenseitigem Austausche ihrer Atome:

$$<^{Cl}_{Cl} + <^{H}_{H} = <^{Cl}_{H} + <^{H}_{Cl},$$

dargestellt wird derselbe durch Erhitzen von Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2\,SO_4 = 2\,HCl + Na_2\,SO_4$$

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke. Es ist im Wasser ausserordentlich leicht lös-

lich (1 Volum Wasser absorbirt bei 15° 450 Volumen des Gases), die Lösung raucht an der Luft, hat die Dichte = 1.22, reagiert stark sauer und wird deshalb auch Salzsäure genannt. Die Salzsäure besitzt die Eigenschaft viele Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Salzen (Chloriden) zu lösen; sie stellt eine sogenannte Haloidsäure dar.

Die Haloidsäuren, zu denen die Verbindungen von Chlor, Brom, Jod und Fluor mit Wasserstoff gehören, bilden nur eine Reihe von Salzen, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden kann, sind also einbasische Säuren. Die Salze dieser Säuren sind sauerstofffrei und werden zum Unterschiede von den Salzen der Oxysäuren — Haloidsalze genannt.

Die rohe Salzsäure des Handels wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Soda nach dem Prozesse von Leblanc in grossen Mengen gewonnen und ist meist stark durch Eisen und seltener durch Arsen verunreinigt. Der Reproduktionstechniker sowie der Photograph benutzen meist die reine Säure und die Angaben in photographischen Werken beziehen sich gewöhnlich auf eine Säure von der Dichte 1,21 bei 15°C, welche ca. 42% Chlorwasserstoff enthält.

Die folgende Tabelle (nach Kolb) giebt die Dichte und den Gehalt der reinen Salzsäure an Chlorwasserstoff bei 15°C an.

Grade B	Dichte	% HCl	Grade B	Dichte	% HCl
0	1,000	0,1	16	1,125	24,8
1	1,007	1,5	17	1,134	26,6
2	1,014	2,9	18	1,143	28,4
3	1,022	4,5	19	1,152	30,2
4	1,029	5,8	19,5	1,157	31,2
5	1,036	7,3	20	1,161	32,0
6	1,044	8,9	20,5	1,166	33,0
7	1,052	10,4	21	1,171	33,9
8	1,060	12,0	21,5	1,175	34,7
9	1,067	13,4	22	1,180	35,7
10	1,075	15,0	22,5	1,185	36,8
11	1,083	16,5	23	1,190	37,9
12	1,091	18,1	23,5	1,195	39,0
13	1,100	19,9	24	1,199	39,8
14	1,108	21,5	24,5	1,205	41,2
15	1,116	23,1	25	1,210	42,4
			25,5	1,212	42,9

Sowohl die Salzsäure als auch Lösungen von Chloriden geben mit Silbersalzen einen weissen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Reine Salzsäure darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, mit einer Auflösung von Bariumchlorid soll kein weisser Niederschlag (Schwefelsäure) und mit dem 6 fachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder eine braune Trübung (Blei, Kupfer), noch eine gelbe (Arsen) entstehen. Die Salzsäure findet Verwendung als Mittel zur Entfernung von Gelbschleier bei mit Pyrogallol entwickelten Negativen, wozu man eine mit 3% Salzsäure versetzte kaltgesättigte Alaun-

lösung benutzt. Salzsäure wird ferner zum Klären der Bilder im Cyanotypprozesse, zur Fixierung von Platinbildern u.s.w. verwendet.

Ein Gemenge von 4 Thl. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure löst eine Reihe von Metallen wie Gold, Platin u.s.w. und einige Metalloxyde, welche sich weder in Salz- noch in Salpetersäure allein lösen. Man nennt dieses Gemenge, welches durch seinen Gehalt an Chlor und Nitrosylchlorid NO Cl, so energisch wirkt, weil es Gold (den König der Metalle) löst, Königswasser. Es wirkt als Zusatz zu Kollodionemulsionen schleierwidrig, drückt aber die Empfindlichkeit.

Chlor und Sauerstoff.

Anhydride	Säuren
Chlormonoxyd Cl_2O	$HClO$ Unterchlorige Säure
Chlortrioxyd Cl_2O_3	$HClO_2$ Chlorige Säure
(Cl_2O_5)	$HClO_3$ Chlorsäure
(Cl_2O_7)	$HClO_4$ Ueberchlorsäure

Die obige Reihe der Säuren veranschaulicht sehr schön das Gesetz der multiplen Proportionen; (Siehe S. 10).

Wenn man von der Chlorwasserstoffsäure HCl ausgeht, so erhält man durch Addition von 1, 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff diese Säuren. Dieselben sind für sich sehr wenig beständige Körper, welche insbesondere im Lichte eine mehr oder weniger rasche Zersetzung erleiden. Dagegen sind gewisse Salze dieser Säuren beständiger und finden, da sie beim Erhitzen den Sauerstoff leicht abgeben, wie z. B. das chlorsaure Kali und das überchlorsaure Kali zur Herstellung sogenannter Explosivpulver für Momentaufnahmen (siehe Magnesium) Verwendung.

Die unterchlorigsauren Salze dienen als Bleichmittel. (Chlorkalk, Javelle'sche Lauge). Unterchlorigsäuregas zerfällt im Sonnenlichte direkt in Chlor und Sauerstoff (Balard).

Chlorstickstoff NCl_3, MG. = 120,2 bildet sich, wenn Chlor im Ueberschusse auf Aetzammoniak wirkt — grüne ölige Tropfen, welche durch Stoss oder durch direktes Sonnenlicht zur Explosion gebracht werden. Daher erscheint Vorsicht beim Arbeiten mit Chlorgas und Ammoniak geboten.

Brom.

Symb. = Br. AG. = 79,76 (79,8).

Das Brom ist eine rothbraune schwere Flüssigkeit, vom spez. Gew. bei 0^0 = 3,187, welche an der Luft rothe Dämpfe abgiebt; es ist in seinen Reaktionen dem Chlor ungemein ähnlich und wird aus den Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung durch Destillieren derselben mit Schwefelsäure und Braunstein dargestellt. Löslich in Wasser (1 : 30) und Salzsäure (Bromwasser — Bromsalzsäure). Bromwasser wird verwendet in der Bromsilbergelatinemulsion-Fabrikation (Schleierwidriges Mittel) — ehemals wurde es auch in der Daguerrotypie und im Kollodionverfahren benutzt.

Eine verdünnte Lösung von Brom in Wasser wurde von J. Robischek[1]) zur Zerstörung von Farbschleiern bei Negativen empfohlen. Das Negativ bleicht in der Flüssigkeit aus und wird nach dem Auswaschen abermals entwickelt und gewaschen.

Bromwasserstoff HBr, MG. = 80,8 (81) ähnelt in allen Stücken dem Chlorwasserstoff und giebt desgleichen eine der Salzsäure entsprechende Lösung in Wasser, welche aber im Gegensatze zur Salzsäure durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die Salze der Bromwasserstoffsäure (Bromide) geben mit Salzsäure behandelt die betreffenden Chloride unter Freiwerden von Bromwasserstoff und erzeugen in der Lösung von Silbersalzen einen weissgelben Niederschlag von Bromsilber, welcher in Ammoniak schwer löslich ist.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet das Brom analog dem Chlor Säuren, welche mit jenen des Chlors sehr grosse Aehnlichkeit zeigen.

Jod.

Symb. = J. AG. = 126,54 (126,5).

Findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Seewasser und daraus gelangt es in die Seepflanzen, deren Asche (Kelp, Varec) zur Herstellung des Jods dient. Es bildet graumetallisch glänzende blätterige Krystalle. Spez. Gew. = 4,95 bei 17 °C, schmilzt bei 113,6 °C und siedet über 200 °C, der Dampf ist veilchenblau (verdünnt violett). Der Geruch des Joddampfes erinnert etwas an Chlor. Jod färbt die Haut braun, es ist in Wasser wenig löslich (1 : 2000), diese Lösung färbt Stärkekleister in der Kälte blau. Leicht löslich ist das Jod in Alkohol (Jodtinktur), Aether, Jodkaliumlösung, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff (violett).

Wässerige Jodlösungen verändern sich nicht im Lichte, Jodtinktur wird langsam zersetzt. Jod wird in alkoholischer Lösung zum letzten Reinigen der Glasplatten für das nasse Verfahren angewendet, da es Spuren von Silbersalzen löst; es dient auch als Zusatz zum Oxalatentwickler zur Erzielung klarer Negative und zum Negativkollodion, um es kontrastreicher arbeiten zu machen. Jod, Brom und Chlor fanden in der Daguerrotypie zur Sensibilisirung der Silberplatten Verwendung.

Jodwasserstoff JH, MG. = 127,5. Farbloses Gas leicht in Wasser löslich. Die Lösung raucht an der Luft und ähnelt der Salzsäure in mancher Hinsicht, nur ist sie weit unbeständiger, scheidet am Lichte bereits Jod aus und wird leicht von Salpetersäure zersetzt.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich Jod analog dem Chlor und Brom zu sehr unbeständigen Säuren, deren wichtigste die Jodsäure ist, welche ziemlich beständige Salze giebt. Die Verbindung des Jods mit Stickstoff, der Jodstickstoff NJ_3, ist weit weniger zersetzlich als Chlorstickstoff, wird aber ebenfalls durch Einwirkung von Licht rasch zur Zersetzung gebracht.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1890, S. 216.

Fluor.

Symb. = Fl. AG. = 19.06 (19).

Vorkommen: an Calcium gebunden als Flussspath, welcher auch den Ausgangspunkt zur Herstellung von Fluorpräparaten bildet, ferner als Natrium-Aluminiumdoppelsalz (Kryolith). Das Fluor wird aus wasserfreiem Fluorwasserstoff durch den galvanischen Strom als schwach grünlichgelbes Gas von sehr aktiven Eigenschaften erhalten; es verbindet sich direkt unter Explosion mit Wasserstoff, auch mit Wasser verbindet es sich zu Fluorwasserstoff, in diesem Falle unter Bildung von Ozon. Viele Körper entzünden sich sofort in dem Gase, insbesondere organische wasserstoffhaltende Verbindungen, denen es den Wasserstoff energisch entzieht.

Fluorwasserstoff FlH, MG. = 20. Entsteht beim Erhitzen von gepulvertem Fluorcalcium (Flussspath) mit Schwefelsäure. Farbloses an feuchter Luft rauchendes Gas von starksauren Eigenschaften. Eingeathmet wirkt es giftig und es ist deshalb Vorsicht beim Gebrauche desselben zu empfehlen. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Diese Lösung, die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, greift ebenso wie das Gas, Glas, Porzellan, viele Metalle u.s.w. an und muss deshalb in Guttapercha-, Platin- oder Bleigefässen aufbewahrt werden. Fluorwasserstoff dient zum Glasätzen, wobei er sowohl als Gas, als auch in verschiedener Verdünnung in wässeriger Lösung und als Salz benutzt wird; er wurde ferner zum Abziehen der Gelatineschichte von Negativen auf Trockenplatten empfohlen.[1]) Fluor ist das einzige Element, von dem man bis jetzt keine Sauerstoffverbindung kennt.

Chlor, Brom und Jod bilden mit dem Fluor eine Gruppe von Elementen, welche in vieler Beziehung nahe Verwandtschaft verrathen und sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Sie werden, da ihre Wasserstoffverbindungen die Rolle von Säuren spielen und mit Metallen Salze zu bilden vermögen, Halogene (Salzbildner) genannt.

Die Halogene und deren Salze zersetzen sich wechselseitig in nachfolgender Weise:

Chlor zersetzt: Metallbromide unter Freiwerden von Brom,
„ „ Metalljodide „ „ „ Jod,
Brom zersetzt: Metalljodide „ „ „ Jod,
„ „ Metallchloride nicht
Jod zersetzt weder Metallchloride noch Bromide.
Chlorwasserstoff zersetzt: Bromkalium rasch unter Freiwerden von Bromwasserstoff,
„ „ Jodkalium rasch unter Freiwerden von Jodwasserstoff,
„ „ Bromsilber und Jodsilber sehr schwierig (erst bei 700 °C.).

[1]) Photogr. News 1889.

Chlor, Brom und Jod verhalten sich, wenn sie an Alkalien gebunden in wässeriger Lösung vorhanden sind, verschieden gegen Ammoniumpersulfat, das Jod wird in der Kälte ausgeschieden, Brom erst bei 70—80 °C, Chlor nicht. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode zur Trennung dieser Halogene von einander.[1])

Schwefel.

Symb. = S. AG. = 31,98 (32).

Der Schwefel findet sich in der Natur im freien Zustande häufig in der Nähe von Vulkanen und wird in Europa namentlich in Sicilien in grossen Mengen gewonnen (römischer Schwefel). Er findet sich ferner an Metalle gebunden in einer grossen Zahl wichtiger Erze (Kiese, Blenden, Glanze). Im Handel kommt der Schwefel in Form von Stangenschwefel und als feines Pulver (Schwefelblumen) vor. Der erstere wird durch Schmelzen und Giessen des geschmolzenen Schwefels in Holzformen, der letztere dadurch erzeugt, dass man den Schwefel verdampft und den Dampf in Kammern leitet, an deren Wänden sich der Schwefel in Form eines feinen Pulvers (Schwefelblumen) niederschlägt. Der Schwefel ist gelb gefärbt, spröde und schmilzt bei 114,5 °C zu einer dünnflüssigen Masse, auf höhere Temperatur erhitzt wird er dickflüssiger, bis er die grösste Zähigkeit bei 250 °C erreicht. Darüber hinaus erhitzt wird er dünnflüssiger, siedet bei 448,4 °C, wobei er sich in einen braunen Dampf verwandelt. Wenn man Schwefeldampf in Wasser leitet, so erhält man eine weiche und knetbare Masse, welche keinerlei Krystallformen zeigt, während geschmolzener Schwefel beim Abkühlen in Nadeln krystallisiert und aus Lösungen sich abscheidender Schwefel Oktaeder mit rhombischer Basis bildet. Der amorphe Schwefel wird beim Liegen an der Luft krystallinisch und verliert seine Knetbarkeit.

Wird Schwefel an der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, so verbrennt er (im letzteren Falle mit grosser Helligkeit), zu Schwefeldioxyd. Das Licht des im Sauerstoffgase verbrennenden Schwefels ist ausserordentlich reich an blauen, indigblauen, violetten und ultravioletten Strahlen und daher sehr aktinisch. Schwefel ist in Wasser unlöslich. — Der krystallisierte Schwefel löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u.s.w., während der amorphe Schwefel, wie er auch durch Zersetzung von Schwefelmetallen mit Säuren als „Schwefelmilch" erhalten wird, von diesen Lösungmitteln nicht angegriffen wird.

Schwefel, welcher bei 130° geschmolzen wurde und bei dieser Temperatur dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, verändert sich in der Weise, dass er sich an der Oberfläche mit in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel bedeckt. Fester Schwefel wird nicht verändert. Schwefeldämpfe können zum Uebertragen von Kupferstichen auf Kupfer dienen, da der Schwefeldampf nur an den Schwärzen haftet und beim nachherigen Anspressen des Stiches an die betreffende Kupferplatte eine scharfe haltbare Kopie auf dieser hervorbringt (Eder).

---

[1]) Photogr. Mitth. 1896, S. 48.

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden, unter denen das Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd die Anhydride der schwefligen und Schwefelsäure darstellen. Ausser diesen Säuren und der Ueberschwefelsäure existieren noch folgende Oxysäuren des Schwefels, deren Oxyde resp. Anhydride man nicht kennt:

Hydroschweflige Säure	$H_2 SO_2$	Trithionsäure	$H_2 S_3 O_6$
Thioschwefelsäure	$H_2 S_2 O_3$	Tetrationsäure	$H_2 S_4 O_6$
Dithionsäure	$H_2 S_2 O_6$	Pentathionsäure	$H_2 S_5 O_6$

Diese Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, viele ihrer Salze sind dagegen wohl definierte Körper; sowohl diese letzteren als auch die Säuren spielen bei Fixierungsprozessen und bei der Tonung von Kopien in sogenannten Tonfixierbädern eine Rolle.

Schwefeldioxyd SO_2, MG. = 64, auch gemeinhin schweflige Säure genannt, ist ein farbloses erstickend riechendes Gas, welches sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoffgase bildet. Es kann dargestellt werden durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit Schwefelsäure:

$$2\, H_2 SO_4 + Cu = Cu SO_4 + SO_2 + 2\, H_2 O$$

Das Gas bleicht manche organische Farbstoffe; es ist in Wasser löslich, 1 Thl. Wasser von 10^0 löst 51,38 Volumtheile des Gases. Die wässerige Lösung enthält schweflige Säure, $H_2 SO_3$; welche sich an der Luft besonders unter Einwirkung der violetten Lichtstrahlen in Schwefelsäure umsetzt. Bei Luftabschluss (im luftleeren Raum) erfolgt eine Spaltung in Schwefel und Schwefelsäure (Chastaing).

Die schweflige Säure wirkt, indem sie vielen Körpern Sauerstoff entzieht, als kräftiges Reduktionsmittel, wobei Schwefelsäure gebildet wird. Einige Salze der schwefligen Säure (Sulfite) finden Verwendung bei Herstellung von Entwicklern. Noch kräftiger reduzierend als schweflige Säure wirkt die „hydroschweflige Säure, $H_2 SO_2$ welche durch Behandeln einer Lösung von schwefliger Säure mit Zink (Zinkstaub oder Zinkpulver) entsteht. Die hydroschweflige Säure kann, da sie ein sehr starkes Reduktionsmittel darstellt, bei Aufarbeitung photographischer Rückstände zur Reduktion der Edelmetalle verwendet werden.

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid), SO_3, MG. = 80, krystallisiert in farblosen Prismen, dieselben schmelzen bei 15^0 und sieden bei 46^0C; es zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an, mit dem es sich zu Schwefelsäure vereinigt.

$$SO_3 + H_2 O = H_2 SO_4.$$

Die Schwefelsäure $H_2 SO_4$, MG. = 97,82 (98) ist die wichtigste anorganische Säure und wird in der Industrie in grossen Mengen verwendet. Schwefelsäure bildet sich, wenn Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Salpetersäure aufeinander einwirken (Bleikammerprozess), ferner wenn man Eisensulfat bei Luftabschluss erhitzt, in welch letzterem Falle eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure erhalten wird, welche im Handel den Namen Nordhäuseröl (von Nordhausen in Deutschland, wo es zuerst hergestellt wuıde) Vitriolöl, Oleum, oder rauchende

Schwefelsäure führt, während die mit Hülfe des Bleikammerprozesses gewonnene Schwefelsäure englische Schwefelsäure heisst.

Die englische Schwefelsäure wird im Grossen aus Schwefeldioxyd, welches man entweder durch Verbrennen von Schwefel in geeigneten Oefen oder Rösten von Schwefelkies gewinnt und in die Bleikammern leitet, wo es mit Luft, Wasserdampf und Salpetersäure in Berührung kommt, dargestellt. Man erhält auf diese Weise eine verdünnte Säure (Kammersäure), welche in Bleipfannen (Blei wird von verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen) und zuletzt in Platinretorten eingedampft wird, bis sie die Dichte 1,84 = 66° Bé. zeigt. Diese Handelssäure ist noch nicht völlig wasserfrei und gewöhnlich durch einen Gehalt von Blei, Oxyden des Stickstoffs und häufig etwas Arsen (aus den Kiesen) verunreinigt. Zur Herstellung reiner Säure wird Schwefel verwendet; die erhaltene 66°ige Säure wird destilliert und das bei 328° übergehende Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit von der Dichte 1,854 bei 0°, welche 98,5 % Schwefelsäure enthält und in den Laboratorien verwendet wird. Die Schwefelsäure zieht aus der Luft Wasserdämpfe an und wird deshalb als Trockenmittel benutzt. Mit Wasser zusammengebracht tritt starke Erhitzung ein; man darf deshalb beim Verdünnen von Schwefelsäure niemals das Wasser in die Säure, sondern soll stets die Säure in kleinen Portionen in das Wasser unter Umrühren giessen.

Dichte der Schwefelsäure bei + 15°. (Nach Kolb.)

Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gew.-Theile enthalten Procent H_2SO_4
0	1,000	0,9	23	1,190	25,8	46	1,468	56,9
1	1,007	1,9	24	1,200	27,1	47	1,483	58,3
2	1,014	2,8	25	1,210	28,4	48	1,498	59,6
3	1,022	3,8	26	1,220	29,6	49	1,514	61,0
4	1,029	4,8	27	1,231	31,0	50	1,530	62,5
5	1,036	5,8	28	1,241	32,2	51	1,540	64,0
6	1,044	6,8	29	1,252	33,4	52	1,563	65,5
7	1,052	7,8	30	1,263	34,7	53	1,580	67,0
8	1,060	8,8	31	1,274	36,0	54	1,597	68,6
9	1,067	9,8	32	1,285	37,4	55	1,615	70,0
10	1,075	10,8	33	1,297	38,8	56	1,634	71,6
11	1,083	11,9	34	1,308	40,2	57	1,652	73,2
12	1,091	13,0	35	1,320	41,6	58	1,672	74,7
13	1,100	14,1	36	1,332	43,0	59	1,691	76,4
14	1,108	15,2	37	1,345	44,4	60	1,711	78,1
15	1,116	16,2	38	1,357	45,5	61	1,732	79,0
16	1,125	17,3	39	1,370	46,9	62	1,753	81,7
17	1,134	18,5	40	1,383	48,3	63	1,774	84,1
18	1,142	19,6	41	1,397	49,8	64	1,796	86,5
19	1,152	20,8	42	1,410	51,2	65	1,819	89,7
20	1,162	22,2	43	1,424	52,8	66	1,842	100,0
21	1,171	23,3	44	1,438	54,0			
22	1,180	24,5	45	1,453	55,4			

Konzentrierte Schwefelsäure entzieht organischen Stoffen (Papier, Holz u. dgl.) die Elemente des Wassers und verkohlt sie. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure welche mit Metallen, von denen sie zahlreiche auflöst, Salze, „Sulfate“ bildet. Mit einwerthigen Metallen sind zwei Reihen von solchen Salzen möglich, je nachdem entweder ein oder auch beide Wasserstoffatome durch das betreffende Metall ersetzt werden. Die ersteren Salze haben saure Eigenschaften und werden Bisulfate genannt. Die Schwefelsäure ist eine starke Säure und scheidet die meisten Säuren aus ihren Salzen, indem sie an deren Stelle tritt, weshalb man dieselbe zur Abscheidung anderer Säuren häufig benutzt z. B.

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2SO_4$$

Mit Bariumsalzlösungen giebt Schwefelsäure sowohl im freien als auch gebundenen Zustande einen weissen unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat (Nachweis der Schwefelsäure).

In der Photographie wird die Schwefelsäure häufig benutzt; sie wird beispielsweise bei der Herstellung von Pyrogallolentwicklern der Pyrogallollösung zum Zwecke des Neutralisierens des Natriumsulfites zugesetzt. Im Oxalatentwickler hat sie die Aufgabe die Bildung basischer Oxyde in der Eisensulfatlösung zu vermeiden. Sie dient ferner als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren, zur Ausscheidung von Bromsilber aus alten verdorbenen Bromsilbergelatineemulsionen, zum Fixieren der Bilder in natürlichen Farben nach Kopp u.s.w.

In Kollodionemulsionen wirkt Schwefelsäurezusatz schleierwidrig. Eder[1]) empfiehlt zur Ausscheidung des Halogensilbers aus verdorbenen Gelatineemulsionen diese mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen.

Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$, MG. = 194, bildet sich bei Elektrolyse wasserhältiger Schwefelsäure und ist im freien Zustande in wässeriger Lösung ziemlich beständig. Die Salze der Ueberschwefelsäure (Persulfate) sind alle wasserlöslich und zumeist beständig. Das Ammonsalz $(NH_4)_2S_2O_8$ wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat erhalten und kann ebenso wie die Säure als Oxydationsmittel verwendet werden. Das von der chem. Fabrik auf Aktien in Berlin hergestellte Zerstörungsmittel für Fixirnatron, welches dieselbe unter dem Namen „Antion“ in den Handel bringt, ist Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$ und wurde von H. W. Vogel zur Zerstörung von Fixiernatron empfohlen. Das Ammonsalz, welches leichter im Grossen herzustellen und auch löslicher in Wasser ist als das Kalisalz, kann ebenfalls zum gleichen Zwecke verwendet werden.

Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure, dithionige Säure), $H_2S_2O_3$, MG. = 114. Das Natriumsalz dieser Säure (Natriumhyposulfit, Natriumthiosulfat) entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel kocht. Dieses Salz wird in der Photographie als Fixiermittel verwendet und ist sehr beständig. Versucht man es dagegen die Thioschwefelsäure aus diesem oder einem anderen ihrer Salze durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur Lösung desselben auszuscheiden, so trübt sich die klare Flüssigkeit und es entweicht Schwefeldioxyd.

[1]) Handb. d. Photogr. III. S. 331.

Die Thioschwefelsäure zersetzt sich im Momente des Freiwerdens in Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$H_2 S_2 O_3 = H_2 O + S + SO_2$$

Ist das Salz jedoch im Ueberschusse, so geht die Zersetzung keineswegs so glatt vor sich, sondern es werden dann z. B. bei Verwendung von Salzsäure und Natriumthiosulfat schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser und Natriumsulfat gebildet. Die Thioschwefelsäure spielt bei Fixierungs- und Tonungsprozessen eine sehr bedeutende Rolle (Schwefeltonung).

Die Thioschwefelsäure stellt das erste Glied einer Anzahl von Säuren dar, welche zwei oder mehr Atome Schwefel im Moleküle enthalten (Polythionsäuren): Von diesen Säuren resp. Salzen derselben sind folgende bekannt:

Thioschwefelsäure	$H_2 S_2 O_3$ —	$SH\ SO_2\ OH$
Dithionsäure	$H_2 S_2 O_6$ —	$<{SO_2\ OH \atop SO_2\ OH}$
Trithionsäure	$H_2 S_3 O_6$ —	$S <{SO_2\ OH \atop SO_2\ OH}$
Tetrathionsäure	$H_2 S_4 O_6$ —	$S_2 <{SO_2\ OH \atop SO_2\ OH}$
Pentathionsäure	$H_2 S_5 O_6$ —	$S_3 <{SO_2\ OH \atop SO_2\ OH}$

Die Konstitution dieser Säuren lässt sich durch die Annahme, dass dieselben eine oder zwei einwerthige Gruppen $SO_2\ OH$, in welcher eine Affinität nicht gesättigt ist, enthalten, erklären. Wir nennen die Gruppe $SO_2\ OH$ Sulfogruppe. Diese Sulfogruppe ist auch in organischen Säuren enthalten.

Die Polythionsäuren sind äusserst unbeständige Körper, welche sich beim Freiwerden mehr oder weniger rasch in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel zersetzen.

Die Trithionsäure entsteht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriumthiosulfat. — Die Tetrathionsäure durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat:

$$2\ Na_2 S_2 O_3 + 2\ J = 2\ J Na + S_2 <{SO_2\ OH \atop SO_2\ OH}$$

Auf diesem Prozesse beruht die Anwendung von Natriumthiosulfat in der Massanalyse zur quantitativen Bestimmung von Jod (Jodometrie) und die von H. W. Vogel in Vorschlag gebrachte Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkleben von Silberkopien, wodurch dem Vergilben derselben durch Spuren von Natriumthiosulfat vorgebeugt werden soll, indem dieses in tetrathionsaures Natron umgewandelt wird.

Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) H_2S, MG. = 34. Die Elemente Schwefel und Wasserstoff verbinden sich direkt, wenn Wasserstoff durch kochenden Schwefel geleitet wird. In der Natur findet sich der Schwefelwasserstoff häufig in Wasser gelöst (Schwefel-

quellen); er entsteht auch durch Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe z. B. der Eier, deren Geruch diesem Gase zuzuschreiben ist. Man stellt Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Schwefeleisen mit Säuren dar:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S,$$

er bildet ein farbloses Gas von unangenehmen Geruche, welches sich in Wasser löst (3—4 Thl. in 1 Thl. Wasser). Die Lösung „Schwefelwasserstoffwasser" wird, da sie gewisse Metalle aus ihren Lösungen in Form von Schwefelmetallen (Sulfiden) fällt, in der analytischen Chemie angewendet z. B.:

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3$$

Dabei tritt das betreffende Metall im Ausmasse seiner Werthigkeit an Stelle der Wasserstoffatome im Schwefelwasserstoff. Beim Stehen an der Luft und im Lichte zersetzt sich das Schwefelwasserstoffwasser mit Abscheidung von Schwefel.

Schwefelwasserstoff wirkt in vielen Fällen als kräftiges Reduktionsmittel z. B. Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reduziert:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + H_2S = 2\,\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + H_2SO_4 + S.$$

Die Elemente der Chlorgruppe Chlor, Brom, und Jod zersetzen Schwefelwasserstoff unter Bildung der betreffenden Haloidsäuren:

$$H_2S + 2\,Br = 2\,HBr + S$$

Die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffes mit Metallen Sulfide zu bilden, macht dieses Gas, welches überall dort, wo organische schwefelhaltige Körper faulen, auftritt, sehr unangenehm für unsere Albuminbilder, welche in Folge Bildung von Schwefelsilber an Orten, wo die Luft feucht und schwefelwasserstoffhältig ist, leicht vergilben. Photographische Trockenplatten und Kopierpapiere sind vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoff sorgfältig zu schützen, da dieselben sonst leicht verderben würden.

Wasserstoffsupersulfid. Der Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff noch zu einer zweiten Verbindung, welche sehr unbeständig ist und leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt. Derselben kommt die Formel H_2S_2 (oder H_2S_5) zu.

Schwefelkohlenstoff CS_2, MG. = 76, entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohle geleitet wird. Farblose, fast wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht und deshalb zur Füllung von Flüssigkeitsprismen verwendet wird.[1]) Im reinen Zustande riecht der Schwefelkohlenstoff ätherisch, während das gewöhnliche Handelsprodukt nach faulen Rettigen riecht und gelblich gefärbt ist. Der Schwefelkohlenstoff hat bei 0°C eine Dichte von 1,292 und siedet bei 46°. Der Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich, er mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnisse und löst Harze, Kautschuk, Fette, Schwefel, Kampfer, Phosphor und Jod leicht auf. Schwefelkohlenstoff wirkt eingeathmet giftig. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Diese Flamme hat im ultravioletten Theile des Spek-

---

[1]) Solche Prismen absorbieren die ultravioletten Strahlen des Spektrums.

trums grosse Lichtintensität. Wird Schwefelkohlenstoffdampf mit Stickoxydgas gemischt, so erhält man ein Gasgemenge, welches mit sehr aktinischer blauer Flamme verbrennt. Diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffes wurde zur Konstruktion von Lampen für photographische Zwecke verwendet (Lampe von Sell, Delachanal und Mermet).[1] Diese Lampen werden aber heute, wo man mit Magnesiumpulver viel einfacher arbeitet, nicht mehr verwendet. Der Schwefelkohlenstoff ist lichtempfindlich; er färbt sich im Lichte unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages von Kohlensulfid (Sidot) oder Kohlensesquisulfid, (Löw), gelb.

Chlor verbindet sich mit Schwefel zu den Verbindungen $S_2 Cl_2$, $S Cl_2$ und $S Cl_4$, von denen die erste, Schwefelmonochlorid (Chlorschwefel) $S_2 Cl_2$ zum Vulkanisieren des Kautschuks benutzt wird.

Selen.

Symb. = Se. AG. = 78,87 (79).

Findet sich in kleinen Mengen in verschiedenen Mineralien (Kiesen). Es ist dem Schwefel in vielen Beziehungen sehr ähnlich und existiert wie Schwefel in verschiedenen allotropen Formen. Das amorphe Selen, welches durch Reduktion von seleniger Säure mittels Schwefeldioxyd erhalten wird, stellt ein rothbraunes Pulver dar, dessen spez. Gew. = 4.8 ist. Es ist in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisiert aus dieser Lösung in rothbraunen Krystallen.

Amorphes Selen geht im fein vertheilten Zustande, dem Sonnenlichte ausgesetzt in krystallisiertes Selen über. Dieses leitet die Elektrizität besser im belichteten als im unbelichteten Zustande, insbesonders gross ist die Lichtempfindlichkeit, wenn Selen auf 200 °C erhitzt und dann rasch abgekühlt wird. (Auf dieser Eigenschaft des Selens beruht das von Bell konstruierte „Photophon“).

Ein selten vorkommendes Element, welches bezüglich seines chemischen Verhaltens dem Schwefel und Selen sich sehr nähert, ist das **Tellur.** Symb. = Te. AG. = 126,3.

Sauerstoff und die Gruppe des Schwefels zeigen in mancher Beziehung Aehnlichkeit in der Konstruktion, im Verhalten u.s.w. ihrer Verbindungen (Wasser — Schwefelwasserstoff, Oxyde — Sulfide, Hydroxyde — Hydrosulfide). Sauerstoff tritt immer zweiwerthig, Schwefel, Selen und Tellur treten zwei-, vier- und sechswerthig auf, ($H_2 \overset{II}{S}$, $\overset{IV}{S}O_2$, $\overset{VI}{S}O_3$).[2]

---

[1] Eders Handb. d. Photogr. I. Thl. 1891. S. 532.

[2] Man bezeichnet die Werthigkeit durch die über dem Symbole angebrachte betreffende römische Ziffer. $\overset{II}{S}$, $\overset{IV}{S}$, $\overset{VI}{S}$.

Silicium.

Symb. = Si. AG. = 28,3.

Ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente, obwohl es nicht im freien Zustande sondern stets an Sauerstoff gebunden sich findet. Das reine Silicium stellt entweder ein braunes Pulver dar oder bildet stahlgraue metallisch glänzende, sehr harte und spröde Krystalle.

Siliciumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid SiO_2, MG. = 60.3 ist die wichtigste Verbindung des Siliciums, welche sich in der Natur vorfindet. Es bildet im krystallisierten reinen Zustande den Bergkrystall. Amethyst, Quarz, Achat, Jaspis, Calcedon, Feuerstein u.s.w. bestehen der Hauptmasse nach ebenfalls aus Siliciumdioxyd.

Der Bergkrystall zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen und durch seine hohe Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen aus, welche von weissem Glase selbst in dünnen Schichten schon zum grossen Theile verschluckt werden. Er wird deshalb zur Herstellung von Prismen, Platten und Linsen welche zu spektroskopischen Untersuchungen im Ultraviolett dienen sollen, verwendet. (Quarzspektralapparate).

Die Salze der (Meta-) Kieselsäure H_2SiO_3, MG. = 78.3 und der Kieselsäuren überhaupt als deren Anhydrid das Siliciumdioxyd betrachtet werden kann, heissen Silikate und sind in der Natur sehr häufig. Durch Schmelzen von Kieselerde mit der vierfachen Menge von Soda erhält man eine glasige Masse, welche in Wasser löslich ist (Wasserglas). Dieselbe zersetzt sich beim Behandeln mit Salzsäure unter Ausscheidung von Kieselsäure im gallertartigen Zustande, während ein Theil der Kieselsäure gelöst bleibt. Die Lösung enthält ausser dieser (Ortho) Kieselsäure H_4SiO_4, noch Salzsäure und Chlornatrium. Man kann die Kieselsäurelösung rein erhalten, wenn man sie in ein Gefäss, dessen Boden ein Stück Pergamentpapier bildet, bringt und dasselbe in ein grösseres Gefäss mit Wasser hängt. Die Salzsäure sowie die krystallisierbaren Substanzen, das Chlornatrium, gehen durch die Pergamentscheidewand und es bleibt nach einiger Zeit eine reine Kieselsäurelösung übrig. Man nennt diesen Vorgang Dialyse. Mit Hülfe der Dialyse lassen sich amorphe gallertartige Körper (Colloide) wie Gummi, Leim u.s.w. von krystallisierbaren trennen.

Die Kieselerde bildet den Hauptbestandtheil des unter den Namen Tripel zum Polieren und Reinigen von Glas- und Metallplatten verwendeten feinen Pulvers, welches aus den Kieselpanzern verschiedener Diatomeen besteht, wie selbe auch den Hauptbestandtheil des als Poliermittel benutzten Polierschiefers ausmachen.

Gefällte gallertartige Kieselsäure besitzt im hohen Grade die Eigenschaft Farbstoffe zu binden, wenn man sie mit den Lösungen derselben zusammen bringt. Sie verhält sich diesbezüglich gleich den vegetabilischen in der Textilindustrie verwendeten Pflanzenfasern; Farbstoffe, welche auf diese direkt auffallen, (substantive Farbstoffe), werden auch von der Kieselsäure direkt aufgenommen; adjektive Farbstoffe bedürfen einer vorherigen Behandlung der Kieselsäure mit jenen Beizen, welche die Faser erfordern würde, wenn sie mit diesen Farbstoffen zu färben wäre.

Man benutzt diese Eigenschaft der Kieselsäure zur Herstellung von Druckfarben.

Das Silicium verbindet sich mit vier Atomen Wasserstoff zu Siliciumwasserstoff $Si H_4$, ferner mit Chlor zu Siliciumchlorid $Si Cl_2$ und mit Fluor. Die letztere Verbindung das Siliciumfluorid $Si Fl_4$, MG. = 104,5 entsteht, wenn man Flusssäure auf Siliciumdioxyd oder Silikate einwirken lässt:

$$Si O_2 \pm 4 H Fl = Si Fl_4 + 2 H_2 O$$

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses an der Luft stark rauchendes Gas auf dessen Entstehen bei obigem Prozesse das Aetzen des Glases mit Fluorwasserstoffsäure beruht. Leitet man das Gas in Wasser, so bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, $H_2 Si Fl_6$, und gallertartige Kieselsäure wird abgeschieden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Reagenz im Laboratorium des Chemikers verwendet.

Bor.

Symb. = B. AG. = 10,9 (11).

Findet sich in der Natur als Borsäure, als Borax (Natriumborat) sowie als Bestandtheil einiger Mineralien. Das aus geschmolzenem Aluminium krystallisierende Bor ist fast so hart als der Diamant (Bordiamanten). Die wichtigste Verbindung des Bors, die Borsäure, wird durch Kondensation der Borsäure führenden Wasserdämpfe und Eindampfen der Lösung krystallisiert erhalten. Die Borsäure, $H_3 B O_3$, MG. = 62, bildet schuppenförmige sich fettig anfühlende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem lösen. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grüner Flamme. Borsäurelösungen bräunen Curcumapapier (Papier, welches mit einer Curcumafarbstofflösung getränkt und dann getrocknet wurde) und röthen Lakmuspapier schwach.

Borsäure verwandelt sich beim Erhitzen erst in Metaborsäure HBO_2, dann in Tetraborsäure $H_2 B_4 O_7$ und endlich in eine glasige Masse von Bortrioxyd $B_2 O_3$ indem sie Wasser abgiebt. Die Borsäure wird heute zuweilen als Zusatz zu Tonfixierbädern für Emulsionskopierpapiere verwendet, wo das Zustandekommen gewisser Töne ihre Gegenwart fordert. Als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren für Negative und bei Herstellung von positiven Glasbildern wurde sie früher benutzt, da sie denselben einen weichen Ton und gute Modulation verleiht. Die Salze der Borsäure (Borate) werden häufig in der Photographie bei Herstellung von Tonbädern verwendet, einige derselben dienen als Flussmittel in der Keramik, da sie leicht schmelzbar sind und das Schmelzen anderer Körper fördern.

Boratgläser werden neuerer Zeit zur Herstellung von optischen Linsen und Röntgen-Lampen verwendet. Die Verbindungen des Bors mit Wasserstoff $B H_3$, mit Chlor $B Cl_3$ und Fluor $B Fl_3$ haben keine technische Verwendung.

Phosphor.

Symb. = P. AG. = 30.96 (31).

Bildet einen Bestandtheil mancher Mineralien (Apatit), der menschlichen und thierischen Knochen, mancher Pflanzensamen u.s.w. Der Phosphor wird aus den gebrannten Knochen (Calciumphosphat) dargestellt durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure, Verdampfen der erhaltenen klaren Lösung von saurem Calciumphosphat zur Syrupdicke, Mischen mit Kohlenpulver und Erhitzen der getrockneten Masse in Thonretorten, wobei der Phosphor überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Der Phosphor gelangt in Form von Stangen in den Handel. Er ist wachsgelb, lässt sich schneiden, raucht an der Luft und entzündet sich, weshalb er unter Wasser aufbewahrt werden muss. Sein spezifisches Gewicht ist = 1,83, er schmilzt bei 44 °C und siedet bei 290 °C.

Wird er bei Ausschluss der Luft längere Zeit auf 240 °C erhitzt, so verwandelt er sich in eine rothe Masse, den sogenannten rothen Phosphor oder amorphen Phosphor, welcher sich vom gelben Phosphor in seinen Eigenschaften u.s.w. wesentlich unterscheidet. Derselbe ist nicht giftig und löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff wie der gelbe Phosphor; er braucht, da er sich an der Luft erst bei 240 °C entzündet, auch nicht unter Wasser aufbewahrt zu werden. Sein spezifisches Gewicht ist 2,16. Der amorphe Phosphor ist eine Modifikation des gewöhnlichen Phosphors. Man bezeichnet die Erscheinung, dass ein Element in zwei oder mehreren verschiedenen Formen auftritt, als „physikalische Isomerie“.

Der gelbe Phosphor ist leicht entzündlich und verbrennt mit hellem, sehr aktinischem Lichte. Er wird im Sonnenlichte roth. Diese Reaktion tritt nicht allein ein, wenn derselbe unter Wasser aufbewahrt dem Lichte ausgesetzt wird, sondern auch unter Alkohol, Aether, bei Ausschluss der Luft im Vakuum, in Wasserstoff oder Stickstoff, unter fetten und ätherischen Oelen selbst im zerstreuten Lichte. Sie tritt auch ein bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und selbst bei Temperaturen von — 14 °C. Der Phosphor wird dabei nur molekular verändert und verwandelt sich in rothen, amorphen Phosphor. Diese Umwandlung von gelbem in rothen Phosphor findet auch statt, wenn eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt wird. Wirksam sind hierbei die stärker brechbaren Strahlen.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxyde:	Säuren:
Phosphorsuboxyd P_4O	
	Unterphosphorige Säure H_3PO_2
Phosphortrioxyd P_2O_3	Phosphorige Säure H_3PO_3
Phosphortetroxyd P_2O_4	Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$
Phosphorpentoxyd P_2O_5	Phosphorsäure H_3PO_4

Unterphosphorige Säure H_3PO_2, MG. = 66 ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, welche sich leicht in Phosphorwasserstoff und Phos-

phorsäure zersetzt: $2 H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$. Sie ist ebenso wie ihre Salze, die Hypophosphite, ein starkes Reduktionsmittel, welches selbst Schwefelsäure zu Sehwefeldioxyd und zu Schwefel reduziert und aus vielen Metallsalzlösungen die Metalle abscheidet. Eine in der Wärme gemischte Lösung von Eisenvitriol mit Natriumhypophosphit entwickelt das latente Bild auf Bromsilbergelatine-Trockenplatten, Carey Lea.[1])

Phosphorige Säure H_3PO_3, MG. = 82, entsteht bei der langsamen Oxydation von Phosphor an der Luft bei Gegenwart von Wasser. Farblose Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt, während sie an der Luft Sauerstoff aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel. Die Salze „Phosphite" sind beständiger und wurden als Zusätze zum Negativ-Kollodion (Beschleuniger) empfohlen. (Sahler).

Phosphorpentoxyd, P_2O_5, MG. = 142. Phosphorsäuren. Beim Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff oder an der Luft bildet sich ein weisser Rauch, der, wenn der Versuch unter einer Glasglocke angestellt wird, sich als zartes weisses Pulver zu Boden schlägt. Dieses Pulver, das Phosphorpentoxyd P_2O_5, ist ausserordentlich hygroskopisch; es zerfliesst an der Luft sehr rasch, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zu Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4, MG. = 98 vereinigt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn amorpher Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird. Die Phosphorsäure bildet farblose hygroskopische Krystalle, sie kommt gewöhnlich gelöst als „syrupdicke Phosphorsäure" oder als Lösung vom spez. Gew. 1,126 in den Handel, auf diese letztere Phosphorsäurelösung beziehen sich die photographischen Vorschriften.[2])

Die Phosphorsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen reagieren und schmecken stark sauer. Dieselben finden Verwendung zur Herstellung von Platintonbädern. Zusätze von Phosphorsäure zu Albuminlösungen machen diese dünnflüssiger. Die Anwesenheit von Phosphorsäure im Pyrogallolentwickler beeinflusst die Farbe des Bildes (schönes Braun). Im Anilindruck dient Phosphorsäure als Zusatz zur Präparation. Wegen ihrer schwachen und gleichmässig ätzenden Wirkung wird die Phosphorsäure als Aetzmittel in der Photolithographie verwendet.

Wird syrupdicke Phosphorsäure erhitzt, so giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, MG. = 178. Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse zurück: Metaphosphorsäure (Glasige Phosphorsäure) HPO_3, MG. = 80.

Die normale Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, bildet also drei Reihen Salze (Phosphate), je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt werden z. B.:

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. Bd. (1890) S. 134.

[2]) Eine Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1,12 enthält 20% H_3PO_4. (Offizinelle Phosphorsäure).

primäres (zweifachsaures) Natriumphosphat $Na H_2 PO_4$
sekundäres (einfachsaures) „ „ $Na_2 H PO_4$
tertiäres (neutrales) „ „ $Na_3 PO_4$;

man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen z. B.: $HNa(NH_4) PO_4 + 4 H_2 O$ (Phosphorsalz).

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch:

$$O \langle \begin{matrix} PO(OH)_2 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$$

und giebt, obschon sie selbst nicht sehr beständig ist, doch beständige Salze. Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze sehr beständig sind. Aus den Silbersalzen der drei Säuren lassen sich diese durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung abscheiden. Die Salze der normalen Phosphorsäure finden Anwendung in der Photographie (Tonungsprozesse).

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphorwasserstoff (Phosphin) PH_3, MG. = 34 bildet sich, wenn Phosphor mit Kalilauge erhitzt wird. Das entweichende, unangenehm riechende Gas entzündet sich, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Diese Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases rührt von einem geringen Gehalt desselben an flüssigem Phosphorwasserstoff, $P_2 H_4$ her. Diese Verbindung stellt in reinem Zustande eine farblose an der Luft sich selbst entzündende Flüssigkeit dar, welche vom Lichte verändert wird, indem sie in festen Phosphorwasserstoff $P_4 H_2$ und in gasförmigen PH_3 zerfällt. Dies ist auch die Ursache, weshalb das beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge entstehende Gas im Lichte die Eigenschaft, wenn es mit Luft in Berührung kommt sich zu entzünden, verliert. Der aus dem flüssigen Phosphorwasserstoff entstehende feste Phosphorwasserstoff entzündet sich erst bei 160° C. Thénard.

Phosphor verbindet sich mit den Elementen der Chlorgruppe mit Ausnahme des Fluors, wenn dieselben damit in geeigneter Weise in Berührung gebracht werden. Man erhält auf diese Weise das Phophortrichlorid PCl_3, Bromid PBr_3 und Jodid PJ_3; bei Ueberschuss vom Chlor, resp. Brom oder Jod entstehen die entsprechenden Pentahalogenverbindungen: PCl_5, PBr_5 und PJ_5. Diese Körper zersetzen sich mit Wasser zusammengebracht mehr oder weniger leicht, indem die entsprechende Wasserstoffverbindung des Halogens entsteht und „Phosphorige Säure“ gebildet wird. Beim Erhitzen von PCl_5 mit $P_2 O_5$ entsteht Phosphoroxychlorid $PO Cl_3$. Die Phosphorfluorverbindungen PFl_3 und PFl_5 werden mittels Doppelzersetzung gewonnen. Auch mit Schwefel vereinigt sich der Phosphor direkt und bildet u. A. die Verbindungen: $P_4 S_3$, $P_2 S_4$ und $P_2 S_5$ (Sesqui-, Di- und Pentasulfid).

Arsen.

Symb. = As. AG. = 74,9 (75).

Kommt in der Natur sowohl frei (Scherbkobalt) als an Metalle gebunden vor. Es zeigt in seinen Reaktionen ein dem Phosphor sehr

ähnliches Verhalten, während es physikalisch bezüglich Glanz, Dichte u.s.w. den Metallen näher zu stehen scheint. Das reine Arsen bildet hellgraue metallischglänzende Krystalle, welche bei dunkler Rothgluth sich verflüchtigen, ohne zu schmelzen. Bei Gegenwart von Luft verbrennen dieselben unter Bildung eines weissen knoblauchartig riechenden Rauches zu Arsentrioxyd. Dieser Körper kommt als weisses Pulver (Hüttenrauch, Gilftmehl) oder in zum Theil opaken zum Theil glasigen Stücken (weisser Arsenik, glasiger Arsenik) in den Handel, löst sich schwer in Wasser, leichter in Säuren.

Das Arsentrioxyd $As_2 O_3$, MG. = 198, ist das Anhydrid der hypothetischen Arsenigen Säure ($H_3 As O_3$), welche nur gebunden an Metalle in ihren Salzen (Arsenite) bekannt ist. Die Alkaliarsenite sind kräftige Reduktionsmittel, und gehen deshalb leicht in arsensaure Salze (Arsenate) über. Aus den Lösungen dieser letzteren Salze lässt sich die Arsensäure $H_3 As O_4$, MG. = 142 leicht durch stärkere Säuren abscheiden und kann in Form von Krystallen erhalten werden. Die arsenige Säure und die Arsensäure sind sehr giftige Körper. Eine Lösung von Arsentrioxyd wurde als Zusatz zum Eisenentwickler statt Essigsäure empfohlen.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Arsen zu Arsenwasserstoff, $As H_3$, welcher Körper durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Arsentrioxyd oder Arsen erhalten wird. Farbloses, nach Knoblauch riechendes, äusserst giftiges Gas, welches bei Rothgluth in Arsen und Wasserstoff zerfällt (Bildung eines Arsenspiegels in erhitzten Glasröhren, durch welche Arsenwasserstoff geleitet wird).

Mit Chlor, Brom und Jod bildet das Arsen direkt Verbindungen von der Formel $As(Cl, Br \text{ oder } J)_3$. Arsentrifluorid $As Fl_3$ wird durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefelsäure und Flussspath erhalten.

Mit Schwefel existiren zwei Verbindungen, welche in der Natur als Mineralien: Auripigment und Realgar vorkommen. Das erstere entspricht dem Arsentrisulfide $As_2 S_3$, das letztere dem Arsensulfide $As_2 S_2$ und besteht aus dunkelrothen Krystallen.

Das natürlich vorkommende Arsentrisulfid wird gemahlen als Operment für die Zwecke der Farbenfabrikation verwendet, aber auch künstlich hergestelltes Operment dient als gelbe Farbe.

Was das Verhalten des Arsen und seiner Verbindungen gegen Licht anbelangt, so erleidet metallisches Arsen in verdünnter Kalilauge im Dunkeln bei Luftzutritt eine Oxydation = 1,00, im violetten Lichte = 0,93 bis 1,00 im rothen = 1,04 bis 1,20, im grünen = 1,00. Auch arsenige Säure oxydirt im rothen Lichte rascher und im violetten langsamer als bei Lichtabschluss (Chastaing).

Die Metalle.

Physikalisches und chemisches Verhalten.

Man bezeichnet die Metalle auch als basenbildende Elemente, das sind solche, welche den basischen Sauerstoff der Säuren zu ersetzen vermögen obwohl die Trennung der Elemente in säurebildende und basenbildende ebenso wenig eine vollkommen scharfe ist, als jene in Nichtmetalle und Metalle. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle feste Körper, welche einen eigenthümlichen Glanz besitzen, die Wärme und Elektrizität besser leiten als die Nichtmetalle und in ihren Eigenschaften weit mehr Uebereinstimmung unter einander zeigen, als dies bei den Nichtmetallen der Fall ist.

Die Metalle sind nur in sehr dünnen Schichten für das Licht durchlässig, während sie sonst undurchsichtig sind. Metallglanz zeigen sie nur in kompakten Massen, während sie denselben, wenn sie als pulverige Niederschläge aus Lösungen ausgeschieden werden, nicht besitzen und auch ihre Farbe in diesem Falle eine wesentlich andere ist (Silberbilder sind grau bis schwarz, desgl. Platindrucke). Das spezifische Gewicht ist sehr verschieden. Die leichtesten Metalle haben ein solches kleiner als 1,00 während die schwersten z. B. Iridium und Osmium ein spezifisches Gewicht über 22,00 aufweisen. Man nennt die Metalle bis zum spezifischen Gewichte 5,00 leichte, jene mit einer Dichte über 5,00 schwere Metalle.

Beim Erhitzen gehen die Metalle in den flüssigen Zustand über. Der Schmelzpunkt derselben ist sehr stark differirend, so schmilzt z. B. Natrium bei 95,6 °C während Iridium erst bei über 2000 °C flüssig wird. Alle, selbst die schwerst schmelzbaren Metalle können im Flammenbogen des elektrischen Bogenlichtes oder durch den überschlagenden Funken eines kräftigen Induktoriums zur Verflüchtigung gebracht werden. Die meisten sind dehnbar und lassen sich zu dünnen Platten hämmern oder zu Draht ziehen. Manche zeigen ein ausserordentlich gleichmässiges Gefüge und grosse Zähigkeit wie z. B. Kupfer, Messing, Stahl u.s.w. und eignen sich deshalb vorzüglich zur Herstellung von Druckplatten.

Nur wenige Metalle finden sich in der Natur im freien Zustande und gerade diese, (die edlen Metalle) sind es, welche in verhältnissmässig geringer Menge auftreten und für die Zwecke der Photographie von hohem Werthe sind, wie z. B. das Silber, Gold, Platin u. A.;

die Edelmetalle werden gewöhnlich durch Waschprozesse, bei denen von den verschieden hohen spezifischen Gewichten derselben und jenen der sie führenden Gesteine zur Trennung Gebrauch gemacht wird, oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln (Quecksilber) gewonnen. Die meisten Metalle finden sich nicht im gediegenen Zustande sondern als Verbindungen (Oxyde, Carbonate, Sulfide . . . .) und man nennt jene Verbindungen, aus denen die Metalle hüttenmännisch hergestellt werden, Erze.

Die Metalle vereinigen sich, wenn sie im geschmolzenen Zustande mit einander in Berührung kommen, unter Umständen zu sogenannten „Legierungen", welche die physikalisch charakteristischen Eigenschaften der Metalle zeigen. Wenn die Metalle, welche legiert werden sollen, im Verhältniss ihrer Atomgewichte zur Anwendung gelangen, erhält man häufig krystallische Massen. Die Legierungen vieler Metalle sind für die Technik sehr werthvoll, wie z. B. Bronce, Messing, Packfong, Argentan u. A., indem diese Legierungen die technisch werthvollen physikalischen Eigenschaften mehrerer Metalle in sich vereinigen. So ist beispielsweise das Zink ein Metall, das in der Drucktechnik zur Herstellung von Clicheés Verwendung findet. Man ersetzte dieses Metall in Amerika durch das härtere Kupfer, welches in Folge seiner Widerstandsfähigkeit weit mehr Abdrücke zu machen gestattet. Neuester Zeit wählt man häufig eine Legierung der beiden Metalle, das Messing, für diesen Zweck, da dasselbe bei grösserer Härte als das Kupfer dessen Zähigkeit, sowie eine gute Aetzfähigkeit besitzt und billiger ist. Das Letternmaterial ist eine Legierung von Blei und Antimon, ersteres Metall wäre zu weich und letzteres zu brüchig und spröde zur Herstellung von Lettern, während die Legierung aus beiden alle Eigenschaften besitzt, welche sie zur Herstellung von Drucklettern in vorzüglicher Weise befähigt.

Eine Eigenthümlichkeit der Legierungen ist es, dass dieselben häufig einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als es derjenige des am leichtesten schmelzbaren Metalles ist, welches zur Herstellung der betreffenden Legierung verwendet wurde. Eine Legierung aus 15 Thl. Wismuth, 4 Thl. Zinn und 3 Thl. Cadmium schmilzt bei 65 °C. Der Schmelzpunkt des Zinns liegt aber bei 235 °C, derjenige der beiden andern Metalle höher. Von dieser Eigenschaft der Legierungen macht man in der Technik vielfach Gebrauch z. B. bedient man sich in der Stereotypie (zum Abgiessen der Druckformen) einer Legierung von Blei, Antimon und Zink, welche bei ziemlicher Härte nnd Widerstandsfähigkeit einen verhältnissmässig niederen Schmelzpunkt zeigt.

Sauerstoff wirkt sehr verschieden energisch auf die Metalle ein. Manche vereinigen sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere erst bei sehr hohen Temperaturen, wieder andere gar nicht direkt.

Man nennt die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff Metalloxyde und kann dieselben in drei Klassen eintheilen:

1. Basische Oxyde. Man kann sich dieselben als Wasser denken, in welchem der Wasserstoff durch ein Metall ersezt wurde. z. B.:

H_2O	K_2O,	Na_2O
Wasser	Kaliumoxyd	Natriumoxyd

Enthält die Sauerstoffverbindung ausser dem Metalle noch Wasserstoff, so nennt man solche Körper Hydroxyde.

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} \quad \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaHO,} \quad \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KHO}$$

ein mehrwerthiges Element ersetzt natürlich mehrere Wasserstoffatome und das Hydroxyd leitet sich von zwei und mehr Atomen Wasser ab, je nach der Werthigkeit des betreffenden Elementes. z. B. $\overset{II}{Ca}(OH)_2$, $\overset{III}{Al_2}(OH)_6$.

Viele basische Oxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Hydroxyden:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}$$

Einige von diesen sind gegen Hitze ziemlich beständig, andere geben das Wasser schon bei Temperaturen unter 100°C ab. wie das Kupferoxydhydrat $Cu(OH)_2$. Die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxyde und Hydroxyde ist die, mit Säuren unter Wasserbildung Salze zu geben, indem der Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt wird (S. Seite 12).

2. Superoxyde oder Peroxyde. Dieselben enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde, entsprechen also, wenn wir den obigen Vergleich festhalten wollen, dem Wasserstoffsuperoxyd, in welchem der Wasserstoff durch das betreffende Metall ersetzt wurde z. B.:

$$\underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2} \; \ldots\ldots \; \underset{\text{Bariumsuperoxyd}}{BaO_2}$$

3. Säurebildende Oxyde — Metallsäuren. Manche Metalle bilden gleich den Nichtmetallen mit Sauerstoff und Wasserstoff Säuren: Einige dieser Säuren geben Wasser ab und bilden Oxyde, welche gewissermassen die Anhydride dieser Säuren darstellen. Manche Metallsäuren sind im fieien Zustande beständig, andere dagegen kennt man nur als Salze, da sie beim Freiwerden sofort in Wasser und das betreffende Oxyd zerlegt werden.

Elektrolyse.

Wenn eine chemische Verbindung, welche die Elektrizität leitet, im geschmolzenen oder gelösten Zustande in den elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, tritt eine Zerlegung derselben in ihre Bestandtheile ein, indem der elektropositive zum negativen (—)Pole, zur Kathode, und der elektronegative zum positiven (+)Pole, zur Anode, wandert. Man nennt die bei der Elektrolyse auftretenden Bestandtheile (Theilmoleküle) des Elektrolyten (d. h. des der Elektrolyse unterworfenen Körpers) Ionen (Anion und Kathion).

Die Salze der Metalle werden bei der Elektrolyse in Metall und das betreffende Halogen oder den Säurerest zerlegt z. B.:

$$NaCl = \overset{-}{Na} + \overset{+}{Cl}$$

$$CuSO_4 = Cu + SO_4$$

Der Säurerest SO_4 zersetzt sich in Anhydrid und Sauerstoff, das erstere verbindet sich mit Wasser zu Säure.

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$

Die entstehende Schwefelsäure vereinigt sich an der Anode, wenn diese aus demselben Metalle, wie das aus der Lösung ausgeschiedene, also

in unserem Falle aus Kupfer besteht, wieder zu Kupfersulfat, welches von Neuem als Elektrolyt dient u.s.w. Der Gehalt der Lösung an dem betreffenden Elektrolyten kann auf diese Weise durch geeignete Wahl der Anode stets konstant erhalten werden. (Anwendung in der Galvanostegie).

Kalihydrat wird in Kalium und den Rest OH zerlegt, dabei tritt als sekundäre Reaktion die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auf: $2\,OH = H_2\,O_2$, welches sich in Sauerstoff und Wasser spaltet.

Die Zerlegung der Metallsalze durch den elektrischen Strom findet Anwendung zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen, zum Ueberziehen von Metallgegenständen mit dünneren oder dickeren Schichten anderer Metalle (Galvanostegie), sowie zum Abformen von Metallgegenständen oder leitend gemachten Gegenständen aus anderem Materiale (Galvanoplastik).

Die Galvanostegie wird in den Reproduktionstechniken benutzt, um Metalldruckplatten mit sehr dünnen harten Schichten anderer Metalle, welche widerstandsfähiger gegen die Abnutzung beim Druck, sowie gegen Oxydation sind als jenes Metall, aus dem die Druckplatte selbst hergestellt wurde, zu überziehen, während die Galvanoplastik zur direkten Erzeugung von Druckplatten Verwendung findet.

I. Anwendung der Galvanostegie in der Reproduktionstechnik und im Buchdruck.

Verstählen von Druckplatten, wird meist bei Tiefdruckplatten (Kupferstich, Radierung, Heliogravure) angewendet und hat den Zweck diese Platten vor zu rascher Abnutzung zu bewahren. Man reinigt zu diesem Zwecke die zu verstählende Platte durch Abbürsten mit 5%iger Kalilauge und Auskochen mit Pottaschenlösung, spült dann mit Wasser ab, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und spült abermals ab, worauf sie in dem Verstählungsbad, dessen Anode und Kathode aus Eisenplatten bestehen, an der letzteren mittels geeigneter Vorrichtungen leitend befestigt wird. (Volkmer).

Das Verstählungsbad selbst besteht aus einer 10%igen Salmiaklösung, welche vor der eigentlichen Verwendung durch den elektrischen Strom zum Theil zersetzt wurde, wobei der Eisenanode Metall entzogen wird, welches sich mit dem freiwerdenden Chlor zu Eisenchlorür vereinigt, das im Bade verbleibt, oder man verwendet als Bad eine klare Lösung von 600 g Salmiak, 300 g Eisenammoniakalaun in 10 Litern Wasser, in welcher Flüssigkeit die Verstählung sehr rasch vor sich geht.

Vernickeln der Druckplatten wird häufig bei Zinkclichées für die Zwecke des Buchdruckes angewendet, da durch dasselbe die Widerstandsfähigkeit bedeutend gehoben wird.

Bei kupfernen Druckplatten wird das Vernickeln dann nöthig, wenn, wie dies beim Farbendruck der Fall sein kann, Druckfarben verwendet werden sollen, welche das Kupfer und auch das Eisen angreifen würden, während Nickel nicht oder nur wenig angegriffen wird. Als Bad verwendet man eine Lösung von Nickelsulfat in Wasser, welche Salmiak enthält. (50 $NiSO_4$, 10—15 $NH_4\,Cl$ und 450 Thl. $H_2\,O$), — auch citronensaures Nickeloxydul soll sich sehr gut bewähren. Als Anoden dienen Nickelplatten von entsprechender Grösse und sollen dieselben je zur Hälfte aus gewalztem und gegossenem Reinnickel bestehen.

Vermessingen wird bei Stereotypien in Anwendung gebracht; diese werden dadurch weit widerstandsfähiger und gestatten dem Druck weit grössere Auflagen mit einem und demselben Gusse.

Man verwendet zum Ueberziehen der Stereotypplatten mit Messing ein Bad aus Ammoniumcarbonat (100), Cyankalium (100), Wasser (800) und benutzt zuerst eine Kupferplatte als Anode, welche, nachdem der Strom einige Zeit gewirkt hat und sich an der Kathode Kupfer abzuscheiden beginnt, durch eine Zinkplatte ersetzt wird, die

im Bade verbleibt, bis sich an der Kathode Messing abscheidet. Dann wird als Anode eine Messingplatte eingehängt und an der Kathode das Stereotyp befestigt, worauf man den Strom wiederum einwirken lässt.

Das Verkupfern wird häufig für Zinkclichées angewendet und zwar für Tiefätzungen auf Zink. Nach Volkmer geschieht es am besten durch Elektrolyse von Kupfercyanür, welches durch Einwirkung von Cyankalium auf Kupfervitriol in wässeriger Lösung erhalten wird: $Cu\,SO_4 + 2\,KCN = Cu\,CN + K_2\,SO_4 + CN$. Durch Zufügen von Natriumsulfit und Ammoniak zur Lösung wird das Cyan in Blausäure übergeführt, welche mit dem Ammoniak Cyanammonium giebt:

$$2\,CN + Na_2\,SO_3 + H_2\,O = 2\,HCN + Na_2\,SO_4$$
$$2\,HCN + NH_3 = 2\,NH_4\,CN.$$

Volkmer schreibt vor: A) Kupfervitriol 140 Thl., Wasser 840 Thl., dann Cyankalium 190—200 Thl., B) Wasser 1000 Thl., etwas Natriumsulfit und Ammoniak; beide Lösungen werden vermischt als Bad verwendet.

II. Anwendung der Galvanoplastik zur Herstellung von Druckplatten.

Man benutzt die Galvanoplastik sowohl zur direkten Herstellung von Druckplatten als auch zum Abformen von bereits vorhandenen Originaldruckplatten (Anfertigung von Galvanos nach Holzschnitten, von Depotplatten für Tiefdruck, u.A.)

Die direkte Herstellung von Druckplatten mittels der Galvanoplastik wird sowohl zur Erzeugung von Tiefdruckplatten als auch Hochdruckplatten (für die Buchdruckpresse) benutzt. Ob man nun mit photomechanischen Mitteln arbeitet oder die Zeichnung durch den Künstler selbst gemacht wird, das Prinzip bleibt dasselbe: man erzeugt eine mit vertiefter Zeichnung versehene Form, welche mit Hülfe von Kupfer- oder Silberbädern galvanoplastisch abgeformt wird. Das „Galvano“ dient als Druckplatte. Bei der Photogalvanographie wird die Form durch das Relief eines Pigmentbildes, das man auf eine versilberte Kupferplatte überträgt, gebildet, dieses wird mit Graphit leitend gemacht und aus einem Kupferbade Kupfer metallisch darauf niedergeschlagen, wodurch eine Platte erhalten wird, welche zum Drucke benutzt werden kann. Man erzielt mit diesem Verfahren Tiefdruckplatten, während man mit der Photogalvanotypie durch Abformen eines Gelatinereliefs Hochdruckplatten für die Zwecke des Buchdruckes gewinnt.

Bei den Galvanographie, Stilographie und Glyphographie genannten Verfahren wird das Relief, welches abgeformt werden soll, von der Hand des Künstlers hergestellt, beim Naturselbstdruk werden Pflanzentheile in Bleiplatten gepresst und diese Platten als Form zur Herstellung der Druckplatten auf galvanoplastischem Wege benutzt.

Zur direkten Herstellung von Druckplatten mittels des elektrischen Stromes kann man auch jene Vorgänge benutzen, welche beim Passieren desselben durch eine Kupfersulfatlösung an der Anode sich abspielen: $Cu\,SO_4 = Cu + SO_4$. Hat man nun als Anode eine Kupferplatte, welche mit einer den Grund deckenden Zeichnung versehen ist, so wird dieselbe an jenen Stellen, wo das Kupfer frei liegt, unter Bildung von Kupfersulfat geätzt werden:

$$SO_4 + Cu = Cu\,SO_4$$

und man erhält eine Druckplatte (Galvanokaustik).

Hat man eine Originaldruckplatte, von welcher mehr Drucke gewonnen werden sollen, als dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach aushält, so fertigt man sich eine Depotplatte durch galvanische Abformung derselben an. Holzschnitte werden in Guttapercha abgeformt und von dieser, vorerst durch Graphitieren leitend gemachten Form, ein „Galvano“ hergestellt; dasselbe gilt für andere Typen, auch für Schriftsatz (Elektrotypie).

Die Metalle lassen sich in mehrere Gruppen eintheilen, deren einzelne Glieder unter sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens sowie auch ihrer physikalischen Eigenschaften einander nahe stehen und eine gewisse Uebereinstimmung zeigen.

1. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium. Diese Elemente sind einwerthig, sie sind sämmtlich spezifisch sehr leicht, bei

gewöhnlicher Temperatur weich, verflüchtigen sich bei stärkerem Erhitzen, vermögen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen und bilden damit Hydroxyde, welche alkalisch reagieren, starke Basen sind und meist wasserlösliche Salze geben.

2. Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Barium. Zweiwerthige Elemente, welche sich an der Luft rasch oxydieren, Wasser zersetzen und damit stark basische Hydroxyde bilden, welche sich in Wasser schwerer als die Hydroxyde der Gruppe 1 lösen.

Die Salze sind nur zum Theil wasserlöslich, die Carbonate, Sulfate und Phosphate sind unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Oxyde sind weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff bei hoher Temperatur reduzierbar.

3. Zinkgruppe: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium sind zweiwerthige Elemente, bei hohen Temperaturen flüchtig und an der Luft verbrennend; sie zersetzen das Wasser erst bei hoher Temperatur und bilden nur ein Oxyd und ein Sulfid, welche beide in Wasser nicht löslich sind. Von Salzen lösen sich die Sulfate in Wasser; die Phosphate und Carbonate sind unlöslich.

4. Bleigruppe: Blei und Thallium sind schwere Metalle; dieselben bilden basische Oxyde, welche alkalisch reagieren, ihre Sulfide sind in Wasser unlöslich.

5. Gruppe des Kupfers: Kupfer, Silber, Quecksilber sind zweiwerthige Elemente, welche das Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht zersetzen, von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure werden sie gelöst. Die Nitrate sind leicht löslich, die Sulfate sind schwerer löslich.

6. Gruppe des Cers: Skandium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Terbium, Erbium, Ytterbium zersetzen bei Siedehitze Wasser und bilden in Wasser unlösliche basische Sesquioxyde. Diese Elemente sind durchweg selten vorkommende.

7. Gruppe des Aluminiums: Aluminium, Jndium, Gallium zersetzen das Wasser bei höherer Temperatur und bilden basische in Wasser unlösliche Sesquioxyde.

8. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel zerlegen das Wasser ebenfalls erst bei höherer Temperatur und bilden mehrere Oxyde und Sulfide. Die Monoxyde sind kräftige Basen, die Sesquioxyde verhalten sich wie Peroxyde oder sind schwache Basen.

9. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Diese Elemente bilden Trioxyde, welche Säureanhydride sind und charakteristische Salze geben. Die niederen Oxyde ähneln den basischen Oxyden der Gruppe des Eisens.

10. Zinngruppe: Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium, sind vierwerthige Elemente, welche sich dem Silicium anschliessen und flüchtige Tetrachloride bilden. Die Dioxyde sind schwache Säureanhydride.

11. Antimongruppe: Antimon, Wismuth, Vanadin, Tantal, Niob. Diese Metalle bilden analog dem Phosphor und Arsen Pentoxyde, welche Säureanhydride sind, und stellen mit diesen Elementen eine natürliche Gruppe dar.

12. Goldgruppe: Gold, Platin, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Iridium, Osmium. Man bezeichnet diese Metalle als Platinmetalle; ihre Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, Gold ist dreiwerthig, Platin vierwerthig.

Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium.

Symb. = K. AG. = 39,09 (39).

Das Kalium ist ein weiches Metall von silberweisser Farbe, welche an der Luft sehr rasch verschwindet. Es muss ebenso wie die übrigen Metalle dieser Gruppe unter Steinöl aufbewahrt werden.

Mit Wasser verbindet es sich zu Kaliumhydroxyd:

$$2\,K + H_2\,O = 2\,KOH + H_2$$

Der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich und brennt mit violetter Flamme (charakteristische Flammenfärbung der Verbindungen des Kaliums).

Kaliumhydroxyd (Aetzkali, Kali causticum, kaustisches Kali) KOH, MG. = 56 wird durch Doppelumsetzung der Lösung von Kaliumcarbonat (Pottasche) in Wasser und Calciumhydroxyd (Aetzkalk) hergestellt: $K_2\,CO_3 + Ca(OH)_2 = Ca\,CO_3 + 2\,K\,OH$. Man erhält eine farblose ätzende Flüssigkeit (Kalilauge), welche beim Eindampfen zur Trockene und Schmelzen des Rückstandes Kaliumhydroxyd als weisse spröde Masse zurücklässt, welche im Handel häufig in Stangenform gegossen vorkommt. Es ist sehr zerfliesslich, bläut rothes Lakmuspapier selbst bei starker Verdünnung und besitzt grosse Neigung mit Säuren Salze zu bilden. Die Lösung des Kaliumhydroxydes, die Kalilauge, löst Thier- und Pflanzen-Fette, indem sie fettsaure Salze (Seifen) bildet, und wirkt als starkes Aetzmittel auf die Haut ein; sie fällt aus Metallsalzlösungen die Metalle als Hydroxyde, resp. Oxyde (Silberoxyd).

Aetzkali wird als Entwicklerbestandtheil verwendet; solche Entwickler wirken sehr rasch und kräftig. Kalilauge dient zum Ablackieren von Kollodionnegativen und zwar verwendet man zu diesem Zwecke am besten eine verdünnte alkoholische Lösung von Aetzkali z. B. Aetzkali 10 Thl., Wasser 100 Thl. und Alkohol 100 Thl. (Liesegang).[1])

Aetzkali findet ferner bei Präparation von Lichtdruckplatten und da es Chromatbilder heftig angreift als Bestandtheil der scharfen Aetze im Lichtdrucke Anwendung.

Kaliumnitrat (Kalisalpeter) KNO_3, MG. = 101 wird aus dem Chilisalpeter ($Na\,NO_3$) fabriksmässig dargestellt und entweder in Form eines Krystallmehles (Salpetermehl) oder in grossen farblosen Krystallen, welche bei 338 °C schmelzen und sich in der Wärme sehr leicht in

---

[1]) Kollodionverfahren 1884.

Wasser lösen (bei 100 °C löst 1 Thl. Wasser 2,44 Thl. Salpeter), in den Handel gebracht. Der Salpeter giebt in der Hitze leicht Sauerstoff ab und wird deshalb zur Herstellung von Schiesspulver (Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle) Zündschnüren (Lunten) und Salpeter-Papier, ferner zu Feuerwerksätzen gebraucht. Das salpeterhältige, „indianische Weissfeuer“ wurden als Lichtquelle für photographische Zwecke empfohlen und angewendet, ist aber heute von den sogenannten „Blitzpulvern“ (Gemenge von Magnesiumpulver mit verschiedenen, Sauerstoff abgebenden Stoffen) völlig verdrängt worden. Ein Gemenge von gleichen Theilen Salpetermehl und Magnesiumpulver liefert ein kurz andauerndes sehr aktinisches Licht, welches für photographische Zwecke sehr geeignet ist und vor gewissen anderen Blitzpulvern den Vortheil der Gefahrlosigkeit hat.

Im Kollodionverfahren dem Entwickler (Eisensulfatentwickler) zugesetzt veranlasst das Kaliumnitrat ebenso wie gewisse andere Nitrate die Bildung von Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$ was eine langsamere Reduktion und das Entstehen eines sehr weissen klaren Silberbildes zur Folge hat. Deshalb wird für Ferrotypien zuweilen ein Zusatz von Salpeter zum Entwickler gemacht. Auch in sehr verdünntem Pyroentwickler wirkt es ähnlich, weshalb solche Entwickler dort, wo eine weisse Silberabscheidung erwünscht ist, wie z. B. bei Lippmanns Prozess der Photochromie, als Zusatz empfohlen wurden.

Dem Silbernitrat in Stangenform wird es öfters als Verfälschungsmittel zugesetzt.

Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kali) KNO_2, MG. = 85 erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat für sich oder besser mit Blei. Dieses Salz wird meist in Form von gelblichweissen Stangen in den Handel gebracht. Das Kaliumnitrit ist eine zerfliessliche Verbindung, welche in Alkohol nicht löslich ist. Es besitzt die Eigenschaft freiwerdendes Chlor, Brom oder Jod leicht zu absorbieren. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, wirken sensibilisierend auf lichtempfindliche Chlor-, Brom- oder Jodsilber enthaltende Präparate und man bezeichnet dieselben deshalb als „chemische Sensibilisatoren“. Kaliumnitrit wird daher im Kollodionverfahren als Sensibilisator verwendet; wegen seiner Eigenschaft Chlor zu absorbieren dient es bei der Präparation von die Farben wiedergebenden Kopierpapieren und zur Präparation der Rückseite von gesilberten Albuminpapier um dasselbe haltbarer zu machen.[1])

Kaliumcarbonat (kohlensaures Kali, Pottasche) K_2CO_3, MG. = 138 findet sich in der Asche der Landpflanzen und wird aus derselben dargestellt (Pottasche). Reines Kaliumcarbonat wird neuerer Zeit aus Chlorkalium in analoger Weise, wie dies bei der Herstellnng von Soda der Fall ist (siehe diese), gewonnen. Durch Glühen organischer Kaliumsalze erhält man reines Kaliumcarbonat (Kali carbonicum purum, Sal tartari). Dasselbe stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches an feuchter Luft zerfliesst, sich leicht in Wasser löst und eine ätzend schmeckende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit giebt, welche

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1888. S. 132.

Kohlendioxyd absorbiert, wobei das Kaliumcarbonat in Kaliumbicarbonat übergeht:

$$K_2 CO_3 + H_2 O + CO_2 = 2 K H CO_3,$$

welches in 3—9 Thl. Wasser lösliche neutral reagierende farblose Krystalle darstellt.

Kaliumcarbonat wird wegen seiner alkalischen Reaktion zur Herstellung von Entwicklern mit organischen Präparaten benutzt. Es entzieht der Chromatgelatine Chrom und ist deshalb selbst in sehr verdünnter Lösung ein kräftiger Abschwächer für Pigmentbilder.

Gereinigte Pottasche (Kalium carbonicum depuratum) enthält neben Kaliumcarbonat häufig Kaliumsilikate, Sulfate, Chloride und Feuchtigkeit. Kaliumcarbonat für photographische Zwecke soll sich bei 15—20° C in gleichen Theilen Wasser leicht und farblos lösen; die Lösung darf mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt auf Zusatz von Silbernitratlösung keinen Niederschlag (Chloride) und desgleichen in der salzsauren Lösung keinen mit Bariumchlorid (Sulfate) geben.

Kaliumdicarbonat (Kaliumbicarbonat, saures kohlensaures Kali) $KH CO_3$, MG. = 100, wird beim Eindampfen einer Lösung von Kaliumcarbonat in grossen ziemlich leicht (1 : 4) in Wasser löslichen Krystallen erhalten; die Lösung reagiert neutral.

Kaliumchlorid (Chlorkalium) KCl, MG. = 74,4, wird aus den sogenannten Abraumsalzen der Steinsalzbergwerke (z. B. in Stassfurt) gewonnen; es ist farblos, krystallisiert in Würfeln, löst sich sehr leicht in Wasser und bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelsalze. Kaliumchlorid wird analog dem Chlornatrium zur Darstellung des Carbonates verwendet.

Kaliumbromid (Bromkalium) KBr, MG. = 118,8, wird dargestellt, indem man zu erwärmter Kalilauge Brom fügt; neben Bromkalium entsteht dabei Kaliumbromat $K BrO_3$, welches durch Glühen des mit Kohle vermengten Abdampfrückstandes in Kaliumbromid übergeführt wird.

Das Kaliumbromid ist sehr leicht löslich in Wasser (1 : 1,6 bei 15° C), schwer löslich in Alkohol (1 : 750) und krystallisiert aus seinen Lösungen in Würfelform; Bromkalium führt in wässeriger Lösung Chlorsilber allmählich in Bromsilber über. Das Salz wird im Grossen dargestellt und findet in der Photographie bei Herstellung von Emulsionen für Trockenplatten, (siehe Silberbromid), als Verzögerer bei verschiedenen Entwicklern und als Zusatz zu gewissen Verstärkern für Negative Verwendung.

„Ueber die Wirkung des Bromkaliums als Verzögerer bei verschiedenen Substanzen schreibt J. M. Eder: Am empfänglichsten für die Wirkung des Bromkaliums, welches allgemein als Verzögerer benutzt wird, ist der Eisenoxolatentwickler und nach demselben der Pyrogallol-Sodaentwickler. Beim Pyrogallol-Ammoniakentwickler wirkt Bromkalium mehr schleierwidrig als verzögernd. Auch bei dem häufig angewendeten Hydrochinon-Sodaentwickler kann man die Beobachtung machen, dass Ueberexpositionen sich durch Zusatz von Bromkalium nicht leicht ausgleichen lassen. Hier wirkt ein alter, oft gebrauchter Entwickler besser. Bei den neueren Entwicklern, z. B. bei Eikonogen und noch in höherem Maasse bei Metol, wirkt Bromkalium nur sehr schwach als Verzögerer, aber schleierwidrig, weshalb die Händler und Fabrikanten häufig den fertig gemischten Entwicklern, wie sie in den Handel gebracht werden, von Haus aus Bromkalium zusetzen.

Kaliumbromid für die Zwecke der Emulsionsbereitung soll rein sein. Die Lösung soll neutral reagieren. Eine alkalische Reaktion würde auf einen Gehalt des verwendeten Bromkaliums an Kaliumcarbonat deuten, welches im Bromkalium des Handels oft in nicht unbedeutenden Mengen zu finden ist. Auch Kaliumchlorid findet sich oft als Verunreinigung des käuflichen Kaliumbromides, desgleichen Kaliumbromat, welch letztere Verunreinigung man durch Zusatz von etwas Säure zu der mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzten Bromkaliumlösung leicht erkennen kann. Bei Anwesenheit von Kaliumbromat färbt sich die Flüssigkeit durch freiwerdendes Brom gelblich und beim Schütteln des Schwefelkohlenstoffs, welcher das Brom aufnimmt, dieser selbst orangefarben.

Kaliumjodid (Jodkalium) KJ, MG. = 165,5 wird aus Jod dargestellt, indem man dasselbe mit Eisenfeile unter Wasser zusammenreibt und der entstandenen Lösung von Eisenjodürjodid Kaliumcarbonat zufügt. Es entweicht Kohlendioxyd, Eisenoxyduloxyd wird gefällt und Jodkalium bleibt in der Lösung.

Farblose würfelförmige Krystalle, welche sich in Wasser sehr leicht (1 : 0,7), in Alkohol ziemlich schwer lösen (1 : 40). Die wässerige Lösung führt sowohl Chlor- als auch Bromsilber, insbesondere leicht in der Wärme, in Jodsilber über. Jodkalium ist in wässeriger Lösung lichtempfindlich, es scheidet sich Jod ab und die Lösung färbt sich gelblich. Lösungen von Jodkalium, welche Säuren enthalten, werden ebenfalls im Lichte unter Jodabscheidung zersetzt. (Leeds).

Jodkalium wird in der Photographie ziemlich häufig verwendet. Es dient zur Jodierung von Kollodion im nassen Verfahren, wozu es meist nicht allein, sondern mit anderen Jod- und Bromsalzen benutzt wird. Da es sich verhältnissmässig leicht im Lichte zersetzt, halten sich solche Kollodien nicht allzu lange. Man soll zu Jodierungszwecken nur reines Jodkalium verwenden. Die am häufigsten vorkommende Verunreinigung mit Kaliumcarbonat bewirkt, dass das Kollodion dünnflüssig wird. Man erkennt dieselbe, wenn man eine Probe des betreffenden Salzes in Wasser löst und einige Tropfen Salzsäure zufügt. Bei Gegenwart von Kaliumcarbonat erfolgt ein Aufbrausen. Bei Gehalt von Jodsäure tritt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Gelbfärbung ein. — Schwefelsäure kann in der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid nachgewiesen werden, während Chlor durch Fällung mit Silbernitrat, Filtrieren des Niederschlages und Prüfen mit Ammoniak (Chlorsilber leicht — Jodsilber schwerer löslich) erkannt werden kann.

Jodkalium wird sowohl zum Verstärken als auch zur Herstellung von Abschwächer-Flüssigkeiten verwendet.

So z. B. erhält man einen Verstärker für Negative, wenn man zu einer Jodkaliumlösung so lange Quecksilberchloridlösung setzt, bis der rothe Niederschlag von Quecksilberjodid sich eben noch löst. Als Abschwächer dienen Auflösungen von 10 Thl. Jodkalium in 1000 Thl. Fixierbad[1]); ein anderes Verfahren empfiehlt die Verwendung einer wässerigen Jod-Jodkaliumlösung und nachträgliches Behandeln mit verdünntem Cyankalium zum Zwecke des Abschwächens von Negativen.

---

[1]) Photogr.-Cor. 1894, S. 64.

Kaliumchlorat (Chlorsaures Kali) $KClO_3$, MG. = 122,4, wird erhalten durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge; farblose Krystalle, welche sich in Wasser lösen, (6 Thl. erfordern bei 15 °C 100 Thl. Wasser). Beim Erhitzen giebt das Salz Sauerstoff ab und verwandelt sich in Kaliumchlorid. Mit Schwefel zusammengerieben explodirt es heftig, desgleichen mit Schwefelantimon und mit rothem Phosphor. Gemische dieses Salzes, sowie des Kaliumperchlorates $KClO_4$, MG. = 138,4, mit Magnesiumpulver werden zu Blitzlichtaufnahmen verwendet. Das Kaliumchlorat wird in der Platinotypie als Zusatz zur Präparation verwendet. Es wirkt, indem es das Platinchlorür theilweise in Chlorid überführt, wodurch härtere Bilder entstehen. (Eder).

Kaliumhypochlorit $KClO$, MG. = 90,4 entsteht beim Einleiten von Chlor in kalte Kalilauge, wirkt ähnlich wie Chlor auf Farbstoffe und wird deshalb als Bleichmittel verwendet. (Eau de Javelle). Die Lösung zerstört unterschwefligsaures Natron und wurde deshalb stark verdünnt empfohlen, um Spuren dieses Salzes, welche beim Waschen von Negativen oder Papierbildern in denselben zurückbleiben könnten, zu zerstören.

Kaliumsulfit (schwefligsaures Kali) $K_2SO_3 + 2H_2O$, MG. = 194 wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber das Metabisulfit $K_2S_2O_5$, MG. = 222, welches man erhält, wenn man eine heiss mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat mit Alkohol fällt. Es bildet ein weisses, an der Luft beständiges Krystallpulver und hat die Eigenschaft, Pyrogallollösungen haltbar zu machen, weshalb es zur Herstellung von solchen Lösungen für die Zwecke der Entwicklung von Trockenplatten insbesondere in England verwendet wird. (Bothamley).[1]

Kaliumsulfat K_2SO_4, MG. = 174, weisses wasserlösliches Salz.

Kaliumpersulfat (überschwefelsaures Kalium) $K_2S_2O_8$, MG. = 270 farblose in Wasser lösliche Krystalle, kommt als „Anthion“ in den Handel; es besitzt die Eigenschaft Fixiernatron zu zerstören und wurde deshalb von H. W. Vogel zu diesem Zwecke zur Abkürzung des Waschprozesses bei Negativen und Papierkopien empfohlen.

Kaliwasserglas (Kaliumsilikat, Kieselsaures Kali, Wasserglas) entsteht, wenn Quarzpulver mit Pottasche geschmolzen wird. Glasige, gelbliche, bis grüne durchsichtige Massen in Wasser löslich. In den Handel kommt es häufig in Form einer konzentrierten Lösung. Säuren fällen aus der wässerigen Lösung des Wasserglases gallertartige Kieselsäure, welche zur Herstellung von Farblacken für die Zwecke des Licht- und Steindruckes, sowie für Buchdruckzwecke dient. (Siehe S. 32). Das Kaliwasserglas und ebenso das Natronwasserglas, welches dem ersteren sehr ähnlich ist, werden verwendet, um die Gelatine fester am Glase haften zu machen. Wenn man Glasplatten mit einer Wasserglaslösung übergiesst, so wird die Oberfläche nach dem Trocken rauh und eine darauf gegossene Gelatineschicht haftet besser (Präparation der Lichtdruckplatten — Verwendung in der Trockenplattenfabrikation).

Schwefelverbindungen des Kaliums entstehen durch Sättigen von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff (Kaliumhydrosulfid KHS),

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1892, S. 164.

durch Reduktionen von Kaliumsulfat mit Kohle (Kaliumsulfid, $K_2 S$). Durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel werden rothbraune Massen Kaliumpentasulfid (Schwefelleber), $K_2 S_5$ erhalten, welche sich in Wasser mit rothbrauner Farbe lösen und viele Metallsalze z. B. Silbersalze als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen fällen (Verwendung zur Gewinnung des Silbers aus Rückständen).

Kaliumphosphate. Beim Schmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschusse an Kaliumcarbonat entsteht das normale Salz: $K_3 PO_4$, MG. = 212, welches leicht lösliche Nadeln bildet. Das sekundäre Salz bildet sich, wenn Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure neutralisiert, und das primäre, wenn Kaliumcarbonat mit Phosphorsäure übersättigt wird. Beim Glühen des sekundären Salzes, $K_2 HPO_4$ entsteht Kaliumpyrophosphat.

Kaliumphosphat wird in der Platinotypie verwendet; es bewirkt, der Entwicklungsflüssigkeit für kaltes Platinpapier zugesetzt, das Zustandekommen brillanterer Bilder[1]). Auch zu Tonungszwecken für Chlorsilberkollodionpapiere dient es; es begünstigt dem Goldtonbade zugesetzt das Entstehen schwarzvioletter Töne.

Natrium.

Symb. = Na. AG. = 23.

Weisses Metall, welches ebenso wie Kalium ein grosses Bestreben zeigt, sich mit Sauerstoff zu verbinden und deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden muss. Die Natronsalze färben die Flamme gelb und sind in ihren Eigenschaften den Kalisalzen sehr ähnlich.

Beim Erhitzen von Natriummetall an feuchter Luft entsteht das Oxyd $Na_2 O$, welches sich mit Wasser begierig zu Natriumhydroxyd vereinigt. Ausser dem Natriumoxyd existiert noch ein Natriumsuperoxyd, $Na_2 O_2$, MG = 78, welches als weisses Pulver in den Handel gebracht wird. Es zersetzt sich mit Wasser zusammengebracht unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und wird deshalb als Bleichmittel verwendet.

Natriumhydroxyd (Aetznatron) $Na OH$, MG. = 40, wird aus Sodalösung durch Behandeln derselben mit Aetzkalk hergestellt: $Na_2 CO_3 + Ca(OH)_2 = Ca CO_3 + 2 Na OH$. Die klare Lösung (Seifensiederlauge, Aetzlauge, Natronlauge) wird zur Trokene eingedampft und das Aetznatron (Laugenstein) in Stücken oder geschmolzen in Stangenform in den Handel gebracht. Weisse krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich in Alkohol löst, stark ätzend auf die Haut wirkt und die Eigenschaft besitzt, Fette zu verseifen (Herstellung von Seifen, Verwendung zum Reinigen der Kupferdruckplatten). Natronlauge greift Glas, wenn auch nur wenig an; gegenüber belichteten Chromatleimschichten zeigt Aetznatron dasselbe Verhalten wie Aetzkali (Verwendung im Lichtdrucke zur Präparation der Platten, als Aetzmittel, zur Reinigung der Platten u.s.w.).

Reines Aetznatron soll in wässeriger Lösung mit Alkohol vermischt keine starke Trübung geben. Schwefelwasserstoff darf keine Fällung hervorrufen.

---

[1]) Hertzka, Atel. d. Photogr. 1896, S. 97.

Natriumcarbonat (Kohlensaures Natron, Soda) Na_2CO_3, MG. = 106, wird im Grossen aus Kochsalz dargestellt, indem man dasselbe entweder mit Schwefelsäure in Sulfat überführt und dann mit Kohle und Kalk glüht (Leblanc'scher Prozess) oder auf die mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kochsalz Kohlensäure einwirken lässt und das gebildete primäre Carbonat ($NaHCO_3$) durch Erhitzen in Natriumcarbonat umwandelt: $2 NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. Die Leblanc-Soda ist in der Regel etwas verunreinigt, insbesondere die krystallisierte Soda enthält öfters Natriumsulfat, welches sogar absichtlich zugesetzt wird, um die Fähigkeit der Lösung zu krystallisieren zu heben.

Reines Natriumcarbonat löst sich leicht in Wasser (100 Thl. Wasser lösen bei 10^0 12 Thl., bei $34—80^0$ 46 Thl.), in Alkohol ist es fast unlöslich, die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch, schmeckt laugenhaft und giebt beim Stehenlassen der konzentrierten Lösung grosse wasserhelle Krystalle $Na_2CO_3 + 10 H_2O = 286$ (krystallisierte Soda). Die Krystalle verwittern an der Luft; beim Erhitzen geben sie ihr ganzes Krystallwasser ab und gehen in eine weisse pulverige Masse „kalzinierte“ (wasserfreie) Soda über. Der Photograph verwendet meist krystallisierte Soda zur Herstellung von alkalischen Entwicklern (Pyrogallol-Soda-, Metol-Sodaentwickler u. A.); er benutzt Sodalösungen zum Neutralisieren seiner Gold- und Silberbäder. Sodalösungen entziehen den Chromatgelatineschichten Chrom, weshalb sie als Abschwächer für Pigmentbilder dienen können. Natriumcarbonat ist ein chemischer Sensibilisator. Es wird auch in der Emulsionsbereitung zur Herstellung von Silbercarbonat verwendet.

Reine Soda darf, wenn man die wässerige Lösung mit Salzsäure ansäuert und Chlorbariumlösung zufügt, keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Schwefelsäure); mit Salpetersäure versetzt bis zur sauren Reaktion darf beim Zufügen von Silbernitratlösung kein Niederschlag oder opalisierende Trübung (Anwesenheit von Chloriden) entstehen.

Leitet man in eine Sodalösung Kohlendioxyd, so bildet sich das primäre Salz $NaHCO_3$ Natriumdicarbonat, (doppeltkohlensaures Natron); dasselbe kommt als weisses Pulver in den Handel, es reagiert weit weniger alkalisch als Soda. Beim Erhitzen des Salzes, selbst beim Kochen der Lösung entweicht Kohlendioxyd. Mit der Lösung getränktes Filtrierpapier dient als Zwischenlage für gesilberte Albuminpapiere, um dieselben längere Zeit aufbewahren zu können. Das Natriumbicarbonat verzögert in diesem Falle die Zersetzung, und damit das Vergilben der Papiere.

Natriumnitrat (Natronsalpeter, Chilisalpeter) $NaNO_3$, MG. = 85 kommt in grossen Lagern in Süd-Peru und Bolivia vor und wird in Schiffsladungen nach Europa gebracht. Es ist das Hauptrohmaterial zur Herstellung der Salpetersäure, ferner dient es zum Nitrieren der Baumwolle (Herstellung von Schiessbaumwolle) zur Bereitung von Kalisalpeter u.s.w. Es ist weit hygroskopischer als der Kalisalpeter, dem es sonst sehr ähnlich ist, und kann deshalb nicht zur Erzeugung von Schiesspulver, zu Blitzpulvermischungen u.s.w. benutzt werden.

Mach Colb [1]) wirkt Natriumnitrat in wässeriger Lösung als Vorbad angewendet bei überexponierten Platten in der Weise, dass sich selbe

[1]) Yearbook of Photogr. 1891, S. 72.

normal entwickeln lassen. In Entwicklern für kornlose Bromsilberplatten (Lippmann'scher Prozess) fördert es gleich dem Kalisalz die Abscheidung des Silbers als lichter Niederschlag. Bei der Herstellung von sogenannten „sparsamen Silberbädern" wurde es früher öfters verwendet, erschwert aber den Tonungsprozess und man erhält weniger brillante Bilder, weshalb man das Salz heute nicht mehr zu diesem Zwecke benutzt.

Natriumchlorid (Chlornatrium, Kochsalz) $NaCl$, MG. = 58,4 kommt in der Natur in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. Es wird ferner aus salzführenden Gesteinen durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen der Lösung (Salzsoole) zur Krystallisation (Sudsalz) und aus dem Meerwasser, welches gegen 3% Natriumchlorid enthält, durch freiwilliges Verdunstenlassen (Seesalz) gewonnen. Chlornatrium krystallisiert in farblosen Würfeln, welche für infrarothes Licht durchlässig sind. Es löst sich in 3 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in nicht viel weniger Wasser von Siedetemperatur; in Alkohol ist es schwer löslich. Das käufliche Salz ist zuweilen etwas durch Magnesiumchlorid verunreinigt und dann ziemlich hygroskopisch. Für die meisten photographischen Zwecke ist diese Verunreinigung nicht von Belang.

Man benutzt das Natriumchlorid in der Photographie zur Herstellung von chlorsilberhältigen Schichten:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{Ag\,NO_3} + Na\,Cl = Na\,NO_3 + \underset{\text{Silberchlorid}}{Ag\,Cl}$$

(Chlorsilbergelatineemulsionen, Salzen von Albumin und von verschiedenen stumpfen Kopierpapieren).

Natriumchlorid löst etwas Silberchlorid, es ist daher ein schwaches Fixiermittel. Schwache Lösungen von Kochsalz und Soda oder Pottasche in Wasser dienen als Vorbad für Emulsionskopierpapierbilder, wenn selbe platingetont werden sollen; auch setzt man den letzten Waschwässern vor dem Tonen der Bilder etwas Kochsalz zu, um die löslichen Silbersalze, welche noch in demselben vorhanden sind, in Chlorsilber umzuwandeln. Chlornatriumlösungen haben die Eigenschaft der Chromatgelatine Chrom zu entziehen, und werden deshalb zum Abschwächen solcher Bilder benutzt.

Natriumbromid und Natriumjodid $Na\,Br + 2\,H_2\,O$ und $Na\,J$ sind zerfliessliche Salze und man verwendet deshalb in der Photographie lieber die entsprechenden Kaliverbindungen. Natriumbromid löst sich in Alkohol (1 Thl. in 15 Thln.) dagegen viel schwerer in Alkohol-Aether. Natriumjodid ist in letzterem etwas löslicher und wurde deshalb zur Bereitung von Jodierungen für das Kollodionverfahren empfohlen; in Folge der Zersetzlichkeit solcher Jodierungen wird es heute nicht mehr verwendet.

Natriumfluorid (Fluornatrium) $NaFl$, MG. = 42, wird zum Aetzen des Glases benutzt, welchem es, in wässeriger Lösung angewendet, eine matte Oberfläche ertheilt. Zu diesem Zwecke wird käufliche Flusssäure mit Soda annähernd neutralisiert, und die so erhaltene Flüssigkeit zum Gebrauche mit Wasser verdünnt (1 : 10). Behufs Mattierung von Glasscheiben werden dieselben vorher blank geätzt (mit Flusssäure) und dann 2—3 Stunden der Einwirkung der verdünnten Fluornatriumlösung ausgesetzt (Mattscheiben für photographische Apparate, Verwendung zur Verzierung von Spiegelscheiben).

Natriumphosphate. Von den drei möglichen Natronsalzen der Phosphorsäure, dem primären (Mononatrium-), sekundären (Dinatrium-) und tertiären (Trinatrium-) Phosphat zeigt das letztere eine ausgesprochen alkalische Reaktion.

Es bildet farblose Krystalle von der Zusammensetzung $Na_3PO_4 + 12 H_2O$, MG. = 380, welche an der Luft Kohlendioxyd aufnehmen und in das sekundäre Salz übergehen. Man verwendet das Trinatriumphosphat als Zusatz zu Entwicklern, indem es in Verbindung mit den alkalischen Entwicklern (mit Ausnahme von Paramidophenol) sich als äusserst kräftig wirkendes Beschleunigungsmittel erwiesen hat, am meisten jedoch im Hydrochinon- und Glycinentwickler. Es eignet sich ferner gut zur Herstellung von Goldtonbädern an Stelle von Borax.

Das sekundäre Salz $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$, MG. = 358, ist dasjenige, welches im Handel gewöhnlich kurz als „phosphorsaures Natron“ bezeichnet wird. Es bildet grosse säulenförmige Krystalle von kühlend salzigem Geschmacke, welche in 4 Theilen kaltem und 1 Theil heissem Wasser leicht löslich sind. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und absorbiert an der Luft Kohlendioxyd. Das Salz schmilzt leicht und giebt beim Glühen Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$, dient zur Herstellung von Goldtonbädern und wurde früher von Willis als Zusatz zum Entwickler für kalte Entwicklung von Platinpapier empfohlen. Zu diesem Zwecke ist jedoch das normale Kaliumphosphat (s. dieses) besser geeignet.

Phosphorsaures Natron wird ferner zu analytischen Zwecken, als Zusatz zu Goldtonbädern und im Anilindruck verwendet.

Das primäre Natriumphosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$, MG. = 138, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Natriumphosphat so lange Phosphorsäure zusetzt, bis dieselbe mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das Salz reagiert sauer und kann an Stelle der Phosphorsäure zu Platintonungszwecken dienen.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natron, Glaubersalz) $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, MG. = 322, wird durch Behandeln von Kochsalz mit Schwefelsäure dargestellt:

$$2 NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2 HCl$$

und bildet weisse, in gleichen Theilen Wasser von 25° C. leicht lösliche Krystalle, welche an der Luft verwittern und bei Einwirkung von Schwefelsäure in das saure Salz, Natriumhydrosulfat $NaHSO_4$, übergehen. Aus einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat scheidet sich, wenn man dieselbe auf eine Temperatur zwischen 33 und 40° C. erhält, wasserfreies Salz krystallisiert aus. Das Glaubersalz wirkt in manchem Entwickler, z. B. im Pyrogallol-Sodaentwickler, verzögernd.

Natriumsulfit. Lässt man Schwefeldioxyd auf wässerige Lösungen von Aetznatron oder Soda einwirken, so scheidet sich das sekundäre Natriumsulfit Na_2SO_3, MG. = 126, bei Anwesenheit von Natronlauge oder beim Erwärmen der Lösung wasserfrei ab. Es löst sich leicht in Wasser (1 Thl. in 4 Thl. kaltem und in 1 Thl. heissem Wasser); aus der wässrigen Lösung krystallisiert es mit $7 H_2O$ (MG. = 252). Die

Lösung des Salzes, welches man in der Photographie häufig kurzweg als „Sulfit“ bezeichnet, wird, da es die Eigenschaft hat, die Oxydation gewisser organischer Entwicklersubstanzen (Pyrogallol etc.) in Lösung zu verzögern, bei Herstellung von solchen Entwicklern benutzt. Es reagiert stark alkalisch. Vermöge dieser alkalischen Reaktion giebt es mit anderen Entwicklersubstanzen (Metol, Amidol) in wässriger Lösung direkt Hervorruferflüssigkeiten. Im Tonfixierbad bewirkt es eine Verlangsamung des Tonungsprozesses. Das Natriumsulfit dient als Reduktionsmittel bei der Herstellung des Kupfercyanürbades. Lösungen von Natriumsulfit besitzen die Fähigkeit, Chlor, Brom und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen; jedoch ist das Lösungsvermögen ein zu geringes, als dass dieses Salz als Fixiermittel dienen könnte. Natriumsulfit dient auch zum Schwärzen der mit Sublimatlösung verstärkten Negative. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von 1 Thl. Natriumsulfit in 10 Thl. Wasser verwendet. Es dient ferner bei Herstellung des Alaunfixierbades.

Das im Handel vorfindliche krystallisierte Salz ist häufig stark verunreinigt; es enthält in den besten Sorten 80—90%, in den minderen 70—75% Natriumsulfit; es hält sich in wässriger Lösung nur kurze Zeit, indem es Sauerstoff der Luft aufnimmt und in Glaubersalz übergeht. Die Krystalle verwittern an der Luft unter Bildung von unterschwefelsaurem Natron, welches neben Glaubersalz und kohlensaurem Natron die Hauptverunreinigung des käuflichen krystallisierten Natriumsulfites bildet (Andresen). Das wasserfreie Salz hält sich besser und ist daher dem krystallisierten vorzuziehen. Die Umrechnung desselben auf das krystallisierte Salz ist eine sehr einfache, 100 Thl. des ersteren entsprechen 200 Thln. des letzteren.

Zur Prüfung des Salzes löst man es in Wasser auf und säuert einen Theil der Lösung stark mit Salzsäure an, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Die Flüssigkeit darf in der Wärme mit Bariumchlorid keinen starken Niederschlag (Anwesenheit von viel Glaubersalz) geben. Anwesenheit von kohlensaurem Natron giebt sich beim Versetzen eines Theiles der Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure durch lebhaftes Aufbrausen und anderseits durch die stark alkalische Reaktion der Lösung zu erkennen.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit erhält man eine stark sauer reagierende gelbliche nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit, welche das primäre Salz Natriumdisulfit (saures schwefligsaures Natron) $NaHSO_3$ enthält, und als „saure Sulfitlauge“ im Handel vorkommt. Diese Flüssigkeit, dem Fixierbade für Trockenplatten zugesetzt (saures Fixierbad), bewirkt Klarheit der Negative und verhindert die Bildung von Grünschleier bei Verwendung von Pyro-Sodaentwickler. Eine Mischung von gleichen Theilen Sulfitlauge und starker Fixiernatronlösung kann mit Vortheil zum Entfernen von gelben Silberflecken auf Bromsilbergelatinenegativen benutzt werden.

Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron, Fixiernatron, Antichlor) $Na_2S_2O_3$, MG. = 158, entsteht beim Kochen von konzentrierten Lösungen von Natriumsulfit mit Schwefel. Es wird in

grosser Menge bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Prozesse als Nebenprodukt gewonnen, indem man das aus dem Schwefelcalciumder Sodarückstände durch Oxydation an der Luft entstehende Calciumthiosulfat mit Wasser extrahiert und mit Glaubersalz in Fixiernatron und Gyps umsetzt.

Kopp[1]) verarbeitet die Sodarückstände in der Art, dass er in dem wässerigen Auszuge das Schwefelcalcium mittels Schwefeldioxyd in Calciumthiosulfat überführt. Nach dem Patente vom Vereine chemischer Fabriken in Mannheim[2]) wird zur Darstellung von Fixiernatron Kochsalz in Bicarbonat nach dem Ammoniakverfahren übergeführt und dieses nach Zusatz von Wasser und einer äquivalenten Menge Schwefel mit Schwefeldioxyd und Wasserdampf behandelt. Dabei entweicht CO_2, welche ebenso wie das aus dem Chlorammonium wiedergewonnene Ammoniak wieder in dem Prozesse verwendet wird.

Natriumthiosulfat krystallisiert aus wässerigen Lösungen in schönen farblosen tafelförmigen Krystallen, welche der Formel $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$, MG. = 248, entsprechen. Das krystallisierte Salz löst sich unter Temperaturerniedrigung in $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die Lösung schmeckt süsslich salzig. Beim Erhitzen auf 56° C. schmilzt das Salz, bei 100°C wird es wasserfrei.

Lösungen von Natriumthiosulfat in Wasser zersetzen sich doppelt so schnell im Lichte als im Dunkeln, wobei Schwefel ausgeschieden und Natriumsulfit gebildet wird.

Das im Handel erscheinende Natriumthiosulfat ist häufig mit Natriumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Letztere Verunreinigung bewirkt, dass das Salz sich nach einiger Zeit mit einer Verwitterungskruste überzieht. Nachweisen lässt sich die Gegenwart von Natriumsulfat leicht, indem man eine Probe in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, bis kein Schwefel mehr abgeschieden wird. Man erwärmt die Flüssigkeit, damit der Schwefel sich zusammenballe, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas Bariumchloridlösung. Bei Gegenwart von Sulfat entsteht ein weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat.

Säuren machen aus Fixiernatronlösungen die unterschweflige Säure frei, welche aber sofort zerfällt: $Na_2 S_2 O_3 + 2 HCl = 2 NaCl + H_2 S_2 O_3$; $H_2 S_2 O_3 = H_2 O + SO_2 + S$.

Diese Reaktion geht aber nur in der Wärme glatt vor sich; in der Kälte bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumthiosulfat tritt Schwefelwasserstoff auf, ferner entsteht Schwefeldioxyd und Natriumsulfat. (Seyewetz & Chicandard).[3])

$$2 SO_2 {<}^{SNa}_{ONa} + 2 HCl = 2 NaCl + 2 SO_2 {<}^{SNa}_{OH}$$

$$2 SO_2 {<}^{SNa}_{OH} = Na_2 SO_4 + H_2 S + SO_2 + S$$

Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Fixiernatron wirken aufeinander:

$$5 H_2 S + 5 SO_2 = 4 H_2 O + H_2 S_5 O_6 + S_5$$

---

[1]) Moniteur scientif. für 1866, S. 656.

[2]) D. R. P. Nr. 88594.

[3]) Eders Jahrb. d. Photogr. f. 1896 aus Bull. Sociét. Chim., Paris [3] 13. 11 — 18, 5./1.

Die Endprodukte sind Pentathionsäure und Schwefel. Lösungen, in denen dieser Prozess langsam vor sich geht, wirken auf Chlorsilberkopien tonend, indem Schwefelsilber (wahrscheinlich auch Silbersubsulfid) entsteht.

Alaunlösungen zersetzen Fixiernatron in wässeriger Lösung in der Wärme unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelabscheidung:

$$3\,Na_2\,S_2\,O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2\,O_3 + 3\,Na_2\,SO_4 + 3\,SO_2 + S_3.$$

In der Kälte verläuft die Reaktion anders: Es entstehen Natriumsulfat und Aluminiumthiosulfat, welches letztere in Aluminiumsulfat und Schwefelwasserstoff zerfällt. Dieser wirkt bei Ueberschuss von Natriumthiosulfat langsam auf dasselbe ein, wobei sich Natriumdisulfit, Natriumsulfit und Schwefel bilden.

Diese Reaktionen spielen im Tonungsprozesse von Chlorsilberkopien in Tonfixierbädern, welche Alaun enthalten, eine grosse Rolle, indem durch diese Zersetzung des Natriumthiosulfates zur Bildung von Schwefelverbindungen des Silbers Veranlassung gegeben wird (Schwefeltonung). Derselbe Zersetzungsprozess geht bei alaunhaltigen Fixierbädern vor sich. Das Natriumthiosulfat besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Chlor, Brom und Jod bewirken die Entstehung von tetrathionsaurem Natron und gehen in Haloidsalze über, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumthiosulfat in Berührung kommen: $2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2\,S_4\,O_6$. H. W. Vogel benutzt diese Reaktion zur Zerstörung von Spuren in Papierbildern etwa vom Fixieren zurückgebliebenen Fixiernatrons, durch Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkachieren der Bilder statt gewöhnlichen Kleisters. H. W. Vogel empfiehlt dieselbe auch zur Erkennung von Spuren Fixiernatrons, indem in diesem Falle durch geringe Mengen Jod blau gefärbter Kleister (Jodstärkekleister) entfärbt wird. Desgleichen werden verdünnte Lösungen von Kaliumhypermanganat entfärbt. Eau de Javelle und überschwefelsaures Kali (Anthion) wirken zerstörend auf Fixiernatron ein und wurden zu diesem Zwecke empfohlen.

Natriumthiosulfat ist das wichtigste und am meisten verwendete Fixiermittel für Silberbilder, da es die Eigenschaft besitzt, in wässeriger Lösung Chlor-, Brom- und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen. Es entsteht dabei zuerst Silberthiosulfat und Chlor-, Brom- oder Jodnatrium.

$$2\,Ag\,Cl(Br, J) + Na_2\,S_2\,O_3 = Ag_2\,S_2\,O_3 + 2\,Na\,Cl(Br, J)$$

Das Silberthiosulfat löst sich in überschüssigem Natriumthiosulfat unter Bildung eines Doppelsalzes:

$$Ag_2\,S_2\,O_3 + 2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Ag_2\,S_2\,O_3 .\ 2\,Na_2\,S_2\,O_3$$

Ist kein Ueberschuss von Natriumthiosulfat vorhanden, so bildet sich das Doppelsalz $Ag_2\,S_2\,O_3 .\ Na_2\,S_2\,O_3$, welches schwer löslich ist und nur, wenn genügend Natriumthiosulfat vorhanden ist, sofort in das lösliche Salz $Ag_2\,S_2\,O_3 .\ 2\,Na_2\,S_2\,O_3$ übergeht.

Die Silberdoppelsalze sind leicht zersetzbar. Beim Erwärmen oder langen Stehen geht selbst das lösliche Doppelsalz, welches am haltbarsten ist in Schwefelsilber über. (Alte oft gebrauchte Fixierbäder setzen Schwefelsilber ab).

Beim Fixieren von Negativen oder Papierbildern ist es von Wichtigkeit, stets für genügenden Ueberschuss von Fixiernatron zu sorgen, d. h. die Bäder nicht übermässig auszunutzen, da sonst leicht das unlösliche Doppelsalz $Na_2 S_2 O_3 . Ag_2 S_2 O_3$ entsteht, welches in der Schichte zurückbleibt, und zur Fleckenbildung, Gelbfärbung u. dgl. Veranlassung geben könnte. Desgleichen ist es nöthig, durch möglichst sorgfältiges Auswaschen auch die letzten Spuren des löslichen Doppelsalzes aus den Bildern zu entfernen, da sonst dieses Salz unter dem Einflusse der Kohlensäure der Luft sich zersetzt und durch Abscheidung von Schwefelsilber eine Gelbfärbung der Bildschichte herbeiführt.

Die Fixierbäder für Bromsilbergelatinetrockenplatten färben sich insbesondere, wenn Pyrogallolentwickler verwendet werden, leicht braun; man kann dieser Färbung, welche unter Umständen zur Färbung der Negative Veranlassung giebt, durch Zusatz von „saurer Sulfitlauge" (s. S. 53) zum Fixierbade vorbeugen. Anzurathen ist es, das Fixierbad nicht allzusehr auszunutzen, was bei dem billigen Preise des Fixiernatrons wohl leicht thunlich ist. Mischungen von Fixiernatron- und Aaunlösung werden gegen das Kräuseln der Schichte bei Trockenplatten in Anwendung gebracht.

Gute Vorschriften zur Herstellung von Fixierbädern sind folgende:

A) Gewöhnliches Fixierbad: 1 Thl. Fixiernatron in 4 Thl. Wasser oder bequemer: 1 Thl. gesättigte wässerige Fixiernatron-Lösung gemischt mit 2 Theilen Wasser. In diesem Bade fixiert man die Platten, bis jede Spur von Bromsilber in der Schichte (von der Rückseite besehen) verschwunden ist, wonach man dieselben noch mehrere Minuten im Fixierbade belässt, um das vollkommene Fixieren zu erzielen. Für Positive wird gewöhnlich eine 10%ige Fixiernatronlösung verwendet.

B) Besser als das gewöhnliche Fixierbad erweist sich das saure Fixierbad, weil es die Negative klärt und die Gelbfärbung der Schichte durch die Entwicklersubstanz wegnimmt.

Man mischt vor dem Gebrauche 1 Liter Fixiernatron-Lösung (1 : 4) mit 50 bis 100 ccm konzentrierter saurer Natriumsulfit-Lösung. (Siehe S. 53).[1])

In Ermanglung von saurer Sulfit-Lösung mischt man 70 ccm Natriumsulfit-Lösung (1 : 4) mit 30 ccm Weinsäure-Lösung (1 : 2) und fügt dies zu einem Liter Fixiernatron-Lösung. Im Handel kommt unter dem Namen „saures Fixiersalz" ein Gemenge von entwässertem Fixiernatron und Kaliummetabisulfit vor, welches in einem gewissen Quantum Wasser gelöst ein fertiges „saures Fixierbad" giebt.

C) Alaunfixierbad nach A. Lainer[2]) für kräuselnde Platten: 1 Liter gesättigte Alaunlösung, 200—300 ccm Natriumsulfitlösung und 1¼ Liter gesättigte Fixiernatronlösung, Absetzenlassen und Filtrieren.

Silberbilder werden von Fixiernatronlösungen, wie man selbe zum Fixieren gewöhnlich benutzt nicht angegriffen; wie H. Sexton[3]) nachgewiesen hat, vermögen aber konzentrierte Fixiernatronlösungen fein vertheiltes metallisches Silber wenn auch nur in unbedeutendem Maasse aufzulösen. Nach Haddon und Grundy[4]) findet dieser Vorgang nur bei Luftzutritt statt. Geringe Zusätze von Fixiernatron zum Oxalatentwickler bewirken grosse Weichheit und Zartheit der Porträte und

---

[1]) Eder, Rezepte u. Tabellen, IV. Aufl.
[2]) Photogr. Corresp. 1889, S. 311.
[3]) Photogr. Times 1894, S. 362:
[4]) Brit. Journ. of Photogr. 1896, S. 7 u. 52.

wirken als Beschleuniger. (Abney). Im Metolentwickler wirkt es in kleiner Menge schleierwidrig, in grösserer verzögernd. (Hauff).

Natriumborate. Die Borsäure bildet mit Natrium mehrere Salze, von denen das Natriumtetraborat (Borax), $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$, MG. = 382, das wichtigste ist. Der Borax kommt in der Natur vor (Tinkal), den meisten Borax stellt man aber aus Borsäure und Soda her; er bildet, so gewonnen, farblose Krystalle, welche beim Erhitzen unter Auflösen Wasser abgeben und sich in eine klare glasartige Masse umwandeln; dieselbe besitzt die Eigenschaft Metalloxyde aufzulösen und sich dabei charakteristisch zu färben und wird deshalb zur Erkennung verschiedener Metalle vor dem Löthrohre (Boraxperle) benutzt. Der Eigenschaft Metalloxyde zu lösen verdankt der Borax auch seine Verwendung zum Reinigen der Löthstellen von Metallen, seiner leichten Schmelzbarkeit diejenige als Flussmittel u.s.w.

Borax ist im kalten Wasser schwer, im heissen sehr leicht löslich (100 Thl. Wasser lösen: bei 0^0 3 Thl., bei 20^0C 8 Thl. und bei 100^0C 200 Thl. Borax), die Lösung reagiert alkalisch.

Der Borax wird in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern verwendet, woselbst seine alkalische Reaktion zur Geltung gelangt (S. Goldtonbäder). Seine Eigenschaft in wässeriger Lösung Schellack aufzulösen bedingt die Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Lacken und von Negativfirniss. Der sogenannte Schwimmlack für Lichtdrucke auf Kreidepapier ist eine solche Borax-Schellacklösung.

Mit Kieselsäure bildet Natrium das Natronwasserglas, welches bezüglich seines Verhaltens, seiner Darstellung u. s. w. dem Kaliwasserglas sehr ähnlich ist. Die Alkalisilikate bilden Bestandtheile des Glases (s. dieses).

Die Schwefelverbindungen des Natriums sind jenen des Kaliums sehr ähnlich und werden zu gleichen Zwecken verwendet, wie diese.

Lithium.

Symb. = Li. AG. = 7,01 (7).

Das Lithium ist ein in der Natur ziemlich weit verbreitetes Element, welches sich aber nirgend in erheblicheren Mengen vorfindet. Man gewinnt das Metall aus dem Chlorid durch Zersetzung mittels des galvanischen Stromes. Es ist das leichteste Metall (Spez. Gew. = 0.59), silberweiss, schmilzt bei 180^0C und verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Oxyd. Seine Salze färben die Flamme intensiv carminroth.

Lithiumhydroxyd (Aetzlithion) $LiOH$, MG. = 24. Wird aus dem Carbonat durch Behandeln mit Aetzkalk in wässeriger Lösung dargestellt und bildet eine weisse krystallinische Masse, welche nicht zerfliesslich wie Aetzkali oder Natron ist und sich in Wasser weit schwerer löst als diese letzteren Verbindungen.

Das Lithiumhydroxyd wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Aetzkalis und Natrons empfohlen. Lumière[1]). Nach Sarbe[2]) soll es weitaus wirksamer als diese ätzenden Alkalien sein.

Lithiumcarbonat Li_2CO_3, MG. = 74. Farbloses Salz, welches durch Fällung einer konzentrierten Lithiumchloridlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat erhalten wird. Schwer in kaltem Wasser löslich (bei 14° löst sich ungefähr 1%). Die Anwesenheit von Kohlensäure befördert die Löslichkeit wesentlich.

Es wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Natriumcarbonates oder der Pottasche empfohlen, sehr günstig wirkt es bei Hydrochinonentwicklern (Cowan)[3]).

Lithiumnitrat $LiNO_3$, MG. = 69 und $LiNO_3 + 2H_2O$, MG. = 105. Farblose leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Lithiumchlorid $LiCl$, MG. = 42,4. Wird durch Auflösen des Carbonates in Salzsäure und Eindampfen der Lösung gewonnen. Das wasserfreie Salz bildet eine weisse zerfliessliche Masse, auch das krystallisierte Lithiumchlorid $LiCl + 2H_2O$ ist sehr hygroskopisch. Lithiumchlorid löst sich sehr leicht in Wasser und Akohol sowie auch in Alkoholäther, weshalb es bei der Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen verwendet wird.

Lithiumbromid $LiBr$, MG. = 86,8. Krystallisiert in farblosen nadelförmigen Krystallen, welche sehr zerfliesslich sind und sich in Alkohol sehr leicht lösen; es findet bei der Herstellung von Bromsilberemulsionen Verwendung.

Lithiumjodid $LiJ + 3H_2O$, MG. = 187,5. Krystallisiert ebenfalls in nadelförmigen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Das Lithiumjodid zersetzt sich am Lichte und wird gelb. Es wurde zur Jodierung für Kollodion früher verwendet.

Lithiumphosphat und Lithiumsulfat finden in der Photographie keine Verwendung. Dagegen wurde das Lithiumammoniumchromat (siehe Chrom) ähnlich dem Ammoniumbichromat in der Chromatphotographie benutzt, dürfte aber wohl keinen Vortheil gegenüber dem gebräuchlichen Ammoniumbichromat haben.

Ammonium-Verbindungen.

Die Atomgruppe NH_4 verbindet sich mit Säuren zu Salzen, in denen sie die Rolle eines einwerthigen Metalles spielt, weshalb wir dieselben an dieser Stelle anführen wollen.

Ammoniumcarbonate. Das gewöhnlich im Handel vorfindliche Salz ist das sogenannte „anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak“. Dieses Salz kann als eine Verbindung des primären Salzes NH_4HCO_3 mit carbaminsaurem Ammonium NH_2COONH_4, aufgefasst werden. Es bildet sich bei der trockenen Destillation von Knochen, Horn, Klauen, Harn u.s.w. (Hirschhornsalz) und wird durch Erhitzen von Salmiak mit Kreide im Grossen dargestellt. Das Salz bildet weisse durchscheinende

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1894.
[2]) Brit. Journ.-Alman. 1893, 741.
[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891.

Stücke, welche stark naeh Ammoniak riechen und sich in Wasser leicht lösen. An der Luft verwittern dieselben und bedecken sich mit einer weissen Kruste primären Salzes. (Ein derartiges Pıäparat ist bei Herstellung von Entwicklern nicht zu benutzen, sondern nur frisches Salz). Durch Behandeln des käuflichen Salzes mit Ammoniak erhält man das sekundäre (neutrale) sehr unbeständige Salz $(NH_4)_2 CO_3$. Das käufliche Ammoniumcarbonat wird verwendet, um das Reifen des Bromsilbers in Gelatineemulsion zu beschleunigen, ferner in Entwicklern statt Soda oder Pottasche (Pyrogallol-Entwickler), als Zusatz zu Fixierbädern (Konservierung der Weissen), endlich analog wie Ammoniak zum Räuchern von Chlorsilberauskopierpapieren, um brillantere Kopien zu erzielen.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammoniak) $NH_4 NO_3$, MG. = 80. Farblose zerfliessliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen leicht in Wasser und Stickstoffmonoxyd, N_2O, zersetzen. Die Lösung des Salzes in Wasser löst Silberoxyd. Es wird zuweilen als Zusatz zum Kollodion benutzt.

Ammoniumchlorid (Salmiak, Chlorammonium) $NH_4 Cl$, MG. = 53,4. Wird aus dem Ammoniakwasser der Gasfakriken hergestellt. Es bildet, wie es im Handel vorkommt, gewöhnlich krystallinische faserige schalenförmige Stücke, während das chemisch reine Produkt ein Krystallmehl darstellt. Es lässt sich sublimieren; das rohe Handelsprodukt wird auf diese Art von nicht flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Wasser löst bei Siedehitze gleiche Theile Salmiak; Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15°) löst ihn im Verhältnisse von 3 : 1. Kalter Alkohol löst 12—15% Salmiak während warmer Alkohol von 60° ungefähr $^1/_3$ seines Gewichtes aufzulösen vermag.

Der Salmiak wird wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser vielfach statt Chlornatrium zum Vorpräparieren (Salzen) photographischer Papieıe (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier u. A.) verwendet. Er dient ferner als Chlorid bei Herstellung von Chlorsilbergelatine-Emulsionen, als Zusatz zu Tonfixier- und Fixierbädern; auch bei Herstellung galvanischer Bäder findet er Anwendung.

Prüfung: Salmiak darf am Platinbleche erhitzt keinen Rückstand hinterlassen; wenn man die Lösung mit Ferrocyankalium versetzt, und schüttelt, soll kein blauer Niederschlag (Gegenwart von Eisen) entstehen; Chlorbarium darf in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen weissen Niederschlag von Bariumsulfat (Anwesenheit von Schwefelsäure) geben.

Ammoniumbromid (Bromammonium) $NH_4 Br$, MG. = 97,8. Farblose, würfelförmige Krystalle von scharfsalzigem Geschmacke, welche sehr hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol (1 : 32 Alkohol), sehr schwer in Aether lösen lassen. Wird an der Luft und im Lichte gelblich und giebt beim Kochen in wässeriger Lösung NH_3 ab, wobei die Lösung sauer wird. (Eder.) Das Ammoniumbromid wird bei Herstellung von Kollodionemulsionen, ferner als Bromid in der Gelatineemulsionfabrikation benutzt, wo es insbesondere bei Siedeemulsionen sehr gut wirkt indem es die Emulsion schleierfreier erhält als Bromkalium.

Verunreinigt ist das käufliche Bromammonium zuweilen durch Kaliumbromid, Kaliumbromat, Ammoniumchlorid. Zur Prüfung wird ein Theil des Salzes am Platinbleche erhitzt, ein Rückstand beweist die An-

wesenheit fester Bestandtheile. Ein anderer Theil wird in Wasser gelöst; die Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure gelblich: Anwesenheit von Bromaten. Die schwach salpetersaure Lösung von ca 1 g des Salzes giebt mit einem Tropfen 1%iger Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst: Anwesenheit von Salmiak.

Ammoniumjodid (Jodammonium) NH_4J, MG. = 144,5, ist ein farbloses, unbeständiges Salz, welches an der Luft und im Lichte durch Jodabscheidung sich färbt, und sehr hygroskopisch ist.

Wird als Jodierungssalz im nassen Kollodionverfahren verwendet, da es sich leicht in Alkohol (1 : 9) und Alkoholäther (1 : 20) löst und das Kollodion sehr empfindlich macht.

Das im Handel erscheinende Präparat ist öfters durch einen Gehalt an Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat und feste Bestandtheile (Eisen) verunreinigt. Das reine Salz darf am Platinbleche erhitzt keinen Rückstand geben, Anwesenheit von Ammoniumcarbonat lässt sich mit Chlorcalciumlösung und etwas Ammoniak nachweisen (weisser Niederschlag).

Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammoniak, Ammoniumhyposulfit) $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2O$, MG. = 462. Zerfliessliche Krystalle welche sich in Wasser sehr leicht lösen, es wird durch Umsetzung von Bariumhyposulfit mit Ammoniumcarbonat oder Sulfat erhalten.

Ammoniumthiosulfat kann als Fixiermittel an Stelle des Fixiernatrons verwendet werden, doch bietet dessen Verwendung keine Vorzüge wie Verfasser nachwies. Zur Herstellung von Tonfixierbädern empfahl es Labarre.[1])

Ammoniumsulfit (schwefligsaures Ammoniak). $(NH_4)_2SO_3$ MG. = 116. Farblose, laugenhaft schmeckende Krystalle, welche im Wasser sehr leicht löslich sind; die Lösung reagiert sehr alkalisch und giebt beim Erhitzen Ammoniak ab, wobei das saure Salz: NH_4HSO_3 entsteht.

Ammoniumsulfit kann in der Photographie als Zusatz zum Pyro-Ammoniakentwickler, sowie auch zum Schwärzen der mit Quecksilberchlorid verstärkten Bromsilbergelatinenegative an Stelle von Natriumsulfit benutzt werden.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammoniak) $(NH_4)_2SO_4$, MG. = 132. Farblose, luftbeständige Krystalle, welche beim Neutralisieren von Ammoniak mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung entstehen.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, MG. = 68, ist eine Verbindung, welche durch direkte Vereinigung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur entsteht und sich rasch zersetzt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aetzammoniak erhält man eine schwachgelbliche Lösung, welche sich beim Stehen gelb färbt. Diese Lösung enthält im frischen Zustande Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)SH$, welches sich durch die Bildung von Polysulfiden $(NH_4)_2S$ — mit der Zeit gelb färbt.

Die Lösung wird im Laboratorium verwendet und kurz als Schwefelammonium bezeichnet.

---

[1]) Photogr. Arch. 1892, S. 374.

Das Schwefelammonium bildet mit vielen Metallsalzen Sulfide, von denen einige eine braune bis schwarze Farbe besitzen, wie z. B. Schwefelsilber; aus diesem Grunde wird das Schwefelammonium zum Verstärker von Negativen[1]) im nassen Kollodionverfahren, zur Tonung von Silberkopien u.s.w. verwendet. Auch bei Verarbeitung der Silberrückstände wird es zuweilen zur Fällung des Silbers als Schwefelsilber benutzt. Der Chemiker benutzt es als wichtiges Reagenz zur Trennung gewisser Gruppen von Verbindungen.

Metalle der Erdalkalien.

Calcium, Barium, Strontium.

Die Metalle dieser Gruppe sind im freien Zustande sehr leicht oxydierbar und kommen deshalb in der Natur nur im gebundenen Zustande vor.

Calcium.

Symb. = Ca. AG. = 39,91 (40).

Ist in seinen Verbindungen einer der verbreitetsten Körper der Erde. Es ist zweiwerthig und giebt mit den meisten Säuren wasserlösliche Salze, von denen die flüchtigen die Flamme orangeroth färben. Beim Glühen des Carbonates, welches als Kalkstein ganze Gebirge zusammensetzt, entweicht CO_2 und es bleibt Calciumoxyd, (Kalk, Kalkerde, gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk) $Ca\,O$, MG. = 56 zurück. Derselbe bildet weisse Stücke, welche sehr schwer schmelzbar sind, so dass sie selbst der Einwirkung des Knallgasgebläses widerstehen, dabei aber ein sehr helles Licht (Drumond'sches Kalklicht) ausstrahlen, welches für Skioptikonbeleuchtung verwendet wird.

Besprengt man Kalk mit Wasser, so erhitzt sich derselbe und zerfällt zu einem feinen weissen Pulver von Calciumhydroxyd (Aetzkalk, Kalkhydrat, gelöschter Kalk) $Ca(OH)_2$, MG. = 74, welches mit wenig Wasser einen dicken weissen Brei (Kalkbrei; mit Sand gemischt: Mörtel), mit mehr Wasser eine milchige Flüssigkeit, (Kalkmilch) liefert; in viel Wasser löst sich der Aetzkalk (Kalkwasser). Calciumhydroxyd in wässeriger Lösung reagiert alkalisch; es löst sich ziemlich schwer in Wasser, während es in Zuckerlösung, Glycerin, sowie bei Gegenwart von Kochsalz oder Salmiak weit löslicher ist. Aus der Luft zieht der Aetzkalk leicht CO_2 an und verwandelt sich in das Carbonat.

Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, kohlensaures Calcium) $Ca\,CO_3$, MG. = 100, findet sich in der Natur als Doppelspath, Kalkspath, Kalkstein, Marmor, Kreide. Der durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem Carbonate erhaltene kohlensaure Kalk ist ein sehr zartes weisses Pulver, welches als feines Poliermittel für Metalle (Silber, Kupfer) verwendet wird. Calciumcarbonat löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und scheidet sich beim Stehen dieser Lösung, wenn

---

[1]) Hierzu eignet sich fast farbloses Schwefelammonium am besten, stark gelbes giebt fleckige Platten.

die Kohlensäure entweicht, wieder aus. Durch Säuren wird Calciumcarbonat unter Entweichen von CO_2 zersetzt:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Mit Kohle gemengt der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt bildet sich daraus Calciumcarbid CaC_2, dasselbe stellt eine graue Masse dar und liefert mit Wasser befeuchtet Acetylengas: $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Der Solenhofener Kalkschiefer, welcher hauptsächlich aus Calciumcarbonat besteht, wird in der Lithographie verwendet. Kalkschiefer und einige ähnliche französische Steine haben ein sehr gleichmässiges feinkörniges Gefüge und sind dabei porös genug, um die Zeichenfarbe oberflächlich eindringen zu lassen. Der Solenhofener Stein ist das beste Material für die Zwecke des Lithographen; er enthält neben Calciumcarbonat gewisse Mengen von Thon und Kieselsäure und man verlangt von den guten Sorten, dass sie ein vollkommen gleichförmiges Gefüge zeigen, eine gewisse Härte und keine Kalk- oder Kieseladern besitzen. Die besten Steine haben eine hellgraugelbe bis grünliche Färbung, weichere Sorten sind gelblich oder weiss.

Der Stein wird zum Gebrauche geschliffen und soll dann an der Oberfläche ein gleichförmiges Korn aufweisen. Wird auf dem Stein entweder mit lithographischer Tusche oder Kreide[1]) oder mit Umdruckfarbe ein Bild hergestellt, so dringen diese Farben, in Folge der Porosität des Steines in denselben ein. Beim Behandeln des Steines mit einer mit Salpetersäure oder Phosphorsäure angesäuerten Gummilösung werden nur jene Stellen desselben, welche nicht geschützt sind, geätzt. Die Gummilösung dringt überdies in die Poren des Steines ein und das Gummi, welches sich in denselben befindet, wird vom Steine ziemlich hartnäckig festgehalten. Wenn man nach dem Entfernen der auf der Oberfläche befindlichen eingetrockneten Gummischichte etwas Terpentinöl auf den feuchtgehaltenen Stein bringt, löst dieses die fette, an der Oberfläche befindliche Zeichnung auf; befeuchtet man nun den Stein und walzt mit Druckerschwärze ein, so wird die Farbe von allen jenen Stellen abgestossen, welche eine Gummiätze erhalten haben. Das trockene Gummi in den Poren quillt beim Ueberfahren des Steines mit einem feuchten Schwamme auf, wodurch beim darauffolgenden Einwalzen die fette Farbe an den bildfreien Stellen abgestossen wird und nur an den Bildstellen haftet.[2]) Zur Entfernung der Gummischichte kann Citronen- oder Essigsäure verwendet werden, es ist dies nöthig, wenn man Korrekturen oder Zeichnungen am Steine mit lithographischer Tusche nach vorgenommenem Druck machen will. Auch Alaun, und Thonerdesulfat werden zu diesem Zwecke benutzt. Der mit Terpentinöl abgewaschene Stein nimmt, wenn man ihn befeuchtet und einwalzt, wieder Farbe an. Um die Zeichnung zu vertilgen ist es nöthig, den Stein auf eine gewisse Tiefe abzuschleifen, was eine sehr zeitraubende Arbeit ist.

---

[1]) Lithographische Tusche wie selbe zum Zeichnen auf Stein benutzt wird, besteht aus Seife, Talg, Wachs, Schellack und Kienruss. Lemercier.

[2]) Siehe C. Kampmann: „Seife und Gummi und deren Rolle im lithographischen Druckverfahren,“ Photogr. Corresp. 1895, S. 68.

Bei nicht zu grossen Auflagen, welche von einem neuen Bilde gedruckt werden sollen, kann man das Schleifen des Steines durch Behandlung desselben mit den sogenannten Steinschleifpräparaten (aus Wasser, Aluminiumsulfat und Essigsäure bestehende Flüssigkeiten) umgehen. Durch diese Behandlung wird das Bild soweit vernichtet, dass es wenigstens bei einer Anzahl Drucke nicht zum Vorschein kommt, wenn es auch bei grossen Auflagen wieder erscheinen würde.

Die Photolithographie bezweckt die Uebertragung der photographischen Bilder auf den Stein, was gewöhnlich mittels des Umdruckverfahrens geschieht (siehe dieses).

Calciumsulfat (Gyps, schwefelsaurer Kalk) $CaSO_4$, MG. = 136 findet sich in der Natur in mächtigen Lagern als wasserhaltiger Gyps, seltener als Alabaster. Durch gelindes Erhitzen dieser Materialien gehen dieselben unter Abgabe von Wasser in gebrannten Gyps über, welcher die Eigenschaft besitzt mit Wasser zu einem Brei angerührt das Letztere rasch zu binden, wodurch $CaSO_4 + 2\,H_2O$ entsteht und die Masse fest wird (Verwendung des Gypses zu Abgüssen in der Galvanoplastik, welche dann durch Graphitieren leitend gemacht werden). Der auf künstlichem Wege durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem eben solchen Sulfate als krystallinisches Pulver erhaltene Gyps ist in Wasser schwer (1 : 414), in Alkohol nicht löslich.

Calciumsulfit (schwefligsaurer Kalk) $CaSO_3$. Dieses schwer lösliche Salz wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber kann das saure Salz, Calciumbisulfit an Stelle von Natriumsulfit zur Konservierung von Hydrochinonlösungen bei der Herstellung eines Entwicklers für Diapositive benutzt werden (Loehr).

Calciumnitrat (salpetersaurer Kalk, Saliter) $Ca(NO_3)_2$, MG. = 164 ist ein zerfliessliches Salz, welches durch Doppelumsetzung des Chlorides mit einem Nitrate z. B. Calciumchlorid und Silbernitrat entsteht. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und wirkt in Kollodionemulsionen für den Auskopierprozess auf den Ton der Kopien und den Charakter derselben ein, indem es die Papiere bläulich und kräftiger kopieren macht, welch letztere Eigenschaft auch anderen Nitraten, wie Strontiumnitrat zukommt, wenn sie in der Emulsion sind.

Caciumchlorid (Chlorcalcium) $CaCl_2$. Wird durch Auflösen von Kalk oder Marmor in Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes als poröse Masse $CaCl_2 + 2\,H_2O$, MG. = 146,8 erhalten, welche sehr hygroskopisch ist und mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht. Das aus reinem Calciumcarbonate durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhaltene Chlorcalcium enthält $6\,H_2O$. Es wird zur Herstellung von Chlorsilber-Emulsionen für den Auskopierprozess benutzt und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, während das körnige, entwässerte, nicht chemisch reine Produkt zum Trocknen von Leimschichten im Woodburyprozess, zum Trockenhalten von Platinpapier bei dessen Aufbewahrung in Blechbüchsen u.s.w. dient.

Reines Chlorcalcium soll nicht alkalisch reagieren und weder mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen noch mit Ammoniak einen rothbraunen, gallertigen Niederschlag geben (Eisengehalt).

Calciumhypochlorid (Chlorkalk, unterchlorigsaurer Kalk) $Ca(OCl)_2$, MG. = 142,8. Der Chlorkalk wird dargestellt, indem man einen

Strom von Chlorgas über frischbereiteten pulverigen Aetzkalk leitet. Lockere weisse an der Luft zerfliessliche Masse, welche sich in Wasser nur schwer löst und stark nach Chlor riecht. Chlorkalk wird in wässeriger Lösung als Bleichmittel für verschiedene Fasern, Papierstoff u.s.w. verwendet. In der Photographie dient Chlorkalk zum Ansatze von Goldtonbädern und zum Zerstören von Fixiernatron in den Waschwässern. Silberflecke lassen sich durch Behandeln mit Chlorkalk und Auswaschen mit Fixiernatronlösung und Wasser von den Fingern, von Geweben u. dgl. entfernen.

Calciumfluorid (Fluorcalcium) $CaFl_2$, MG. = 78, findet sich in der Natur als Flussspath in würfelförmigen, wasserklaren bis violett oder grüngefärbten Krystallen. Die ganz reinen Stücke werden zuweilen in der Optik zur Herstellung von Linsen und Prismen (wegen ihrer Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen) verwendet. Die unreinen Stücke dienen zur Herstellung von Fluorwasserstoff; im feinst gepulverten Zustande findet der Flussspath Verwendung zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten für die Röntgen'schen Strahlen (Winkelmann). Die lichtempfindliche Schicht der Platten, oder besser noch der „Films", wird während der Belichtung mit einer Lage von Flussspathpulver in Kontakt gebracht, wodurch auch jene Röntgenstrahlen, welche die Schicht durchdrungen haben, indem sie in Fluoreszenzlicht umgesetzt werden, noch zur Wirkung gelangen und so der Effekt wesentlich gesteigert wird. Am besten wirkt grüner Flussspath (Eder und Valenta). An Stelle des Flussspathes dient auch gepulverter Scheelit (wolframsaurer Kalk).[1]

Calciumsulfid (Schwefelcalcium, Calciumsulfuret) CaS, MG. = 72. Bildet sich bei der Sodafabrikation nach Leblanc (Sodarückstände). Wird durch Glühen von Calciumoxyd in schwefliger Säure als farblose erdige Masse erhalten. Zersetzt sich in feuchter Luft in schweflige Säure, Calciumcarbonat und Calciumthiosulfat. Frischbereitetes Calciumsulfat leuchtet, wenn es in der Sonne belichtet und dann ins Dunkle gebracht wird. (Leuchsteine, Phosphore, Balmain's Leuchtfarbe).

Barium.

Symb. = Ba. AG. = 137,1 (137).

Findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur als Verbindung (Schwerspath, Witherit). Barium ist ein zweiwerthiges Element, seine löslichen flüchtigen Salze färben die Flamme olivegrün. Mit Sauerstoff existieren zwei Verbindungen, ein Oxyd, BaO und ein Superoxyd BaO_2. Das letztere wird zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt. (Siehe S. 8).

Das Oxyd verbindet sich mit Wasser zu Bariumhydroxyd, (Aetzbaryt), $Ba(OH)_2$, welches in Form weisser, stark alkalisch reagierender wasserlöslicher Krystalle in den Handel gelangt.

Bariumnitrat (salpetersaurer Baryt) $Ba(NO_3)_2$, MG. = 261, ist ein aus kleinen farblosen Krystallen bestehendes Pulver, welches sich in 12 Thl. Wasser von Zimmertemperatur löst; in Alkohol ist es unlöslich.

---

[1]) Edison konstruierte einen Apparat „Fluoroskop", in welchem er einen Schirm mit wolframsaurem Kalk überzogen zum Sichtbarmachen der „Röntgenbilder" benutzt. Photogr. Corresp. 1896. (Siehe auch „Wolfram" in diesem Buche).

Das Bariumnitrat dient in wässeriger Lösung (1 : 15) zum Nachweise der Schwefelsäure in silberhältigen Lösungen; es bildet sich ein weisser Niederschlag von Bariumsulfat, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

Bariumcarbonat (kohlensaurer Baryt, kohlensaures Barium) $BaCO_3$, MG. = 197, kommt in der Natur als Witherit vor, entsteht, wenn man zur Lösung eines Bariumsalzes kohlensaures Natron fügt; schwerer weisser Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist.

Es wird bei der Herstellung von Goldtonbädern für purpurbraune Töne benutzt, wobei es die freie Säure des käuflichen Chlorgoldes sehr genau abstumpft, indem sich Bariumchlorid bildet.

Der Witherit ist ein sehr gutes Rohmaterial zur Herstellung von Chlorbarium.

Bariumsulfat (schwefelsaurer Baryt, Schwerspath, Permanentweiss, Blanc fixe, Barytweiss, Glanzweiss) $BaSO_4$, MG. = 233, wird durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder einem Sulfalte erhalten.

Weisses krystallinisches Pulver in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren nur sehr schwer löslich.

Durch Versetzen einer Gelatinelösung, welche Chlorbarium gelöst enthält, mit äquivalenten Mengen von Natriumsulfat erhält man eine Emulsion, welche zur Herstellung von Mattscheiben und als Unterguss für Chlor- oder Bromsilbergelatineemulsion dient, um Platten für Diapositive, Stereoskopbilder u. dgl. zu erzeugen, welche ohne Mattscheibe verwendet werden können.

Das Bariumsulfat wird zur Herstellung von Druckfarben für die Zwecke des Licht- und Steindruckes verwendet, und kommt zu diesem Zwecke als Glanzweiss in den Handel. Das Glanzweiss ist ein äusserst feines schweres Pulver, welches in Hütchenform gebracht wird. Es besitzt weniger deckende Kraft als Bleiweiss, eignet sich aber sehr gut zur Herstellung von Mischfarben, da es von schwefelhältigen Farben nicht verändert wird.

Permanentweiss dient ferner zur Herstellung des Barytpapieres, das die Unterlage für die lichtempfindliche Schichte der modernen Emulsionspapiere bildet und zur Herstellung von Papieren mit sehr glatter glänzender Oberfläche, wie selbe für die Zwecke des Lichtdruckes sowie des Druckes von Autotypien benutzt werden.

Barytweiss für die Zwecke des Chromodruckes, insbesondere aber jenes, welches für Emulsionspapiere verwendet wird, soll frei von Sulfiden sein, was bei Barytweiss, das aus Schwerspath hergestellt wurde, nicht immer der Fall ist. Um zu erkennen, ob Sulfide vorhanden sind, genügt es, eine Probe mit Bleiacetatlösung zu schütteln, wobei keine Graufärbung eintreten darf.

Bariumchlorid (Chlorbarium) $BaCl_2$, MG. = 207,8. Wird durch Auflösen von Bariumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation in farblosen, luftbeständigen Krystallen $BaCl_2 + 2 H_2O$ erhalten, welche sich in 2,3 Thl. Wasser bei 15 °C lösen, während es in absolutem Alkohol unlöslich ist. Es schmeckt salzig bitter und ist giftig.

Chlorbarium dient zum Nachweise der Schwefelsäure in Verbindungen, welche kein unlösliches Chlorid bilden, man löst die zu prüfende Substanz in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt einige Tropfen Chlorbariumlösung zu. Ein enstehender weisser Niederschlag deutet auf die Gegenwart von Schwefelsäure.

Gelatine löst sich in Bariumchloridlösungen, weshalb die Anwesenheit dieses Salzes in Gelatineemulsionen zu vermeiden ist, da sonst die Schichte sich in den Bädern leicht vom Glase ablöst. (Lumière).[1])

Bariumsulfid (Schwefelbarium) BaS, MG. = 169. Zum Zwecke der Darstellung dieses Körpeis wird Schwerspathpulver mit Steinkohlenpech oder mit Kohlenpulver und Theer gemischt, geglüht, mit Wasser zu Cylindern geformt und zwischen Kohlenpulver geglüht. Durch Behandeln von Bariumsulfid mit Salzsäure erhält man Chlorbarium (Fabrikation aus Schwerspath). — Die Leuchtsteine, welche orangefarben phosphoreszieren, bestehen aus Schwefelbarium.

Strontium.

Symb. = Sr. AG. = 87,2.

Das Metall kommt nur in wenigen Mineralien (Strontianit, Cölestin) gebunden an Kohlensäure und Schwefelsäure in der Natur vor; seine Verbindungen werden analog den Bariumsalzen erhalten, sind meist farblos und färben, wenn sie wasserlöslich sind, die Flamme eines Bunsenbrenners oder die Weingeistflamme intensiv roth. Die Verbindungen des Strontiums sind mit jenen des Bariums isomorph, von denselben finden das Strontiumchlorid, -Bromid und -Jodid Anwendung in der Photographie.

Strontiumchlorid, Chlorstrontium $SrCl_2$, MG. = 158, wird aus dem in der Natur vorfindlichen Strontiumcarbonat (Strontianit) durch Lösen desselben in Salzsäure und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation in farblosen hexagonalen Krystallen $SrCl_2 + 6\,H_2O$, MG. = 266,2 erhalten, welche sich in Wasser sehr leicht und leicht in Alkohol lösen. Das Salz giebt beim Erhitzen Wasser ab und geht in ein weisses hygroskopisches Pulver über (wasserfreies Salz).

Sowohl das krystalliserte als das wasserfreie Salz werden bei Herstellung von Chlorsilberkollodionemulsionen benutzt. 13,3 Thl. des ersteren entsprechen 7,9 Thln. des wasserfreien Salzes.

Strontiumbromid $SrBr_2 + 6\,H_2O$ farblose nadelförmige Krystalle welche beim Erhitzen das Krystallwasser abgeben und sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Wird zur Herstellung von Kollodionemulsionen benutzt.

Strontiumjodid SrJ_2 kommt als wasserfreies Salz in unregelmässigen Stücken von gelblich weisser Farbe in den Handel. Es ist leicht in Wasser, sowie in Alkohol löslich und lichtempfindlich.

Man benutzt es als Jodierungssalz im nassen Kollodionverfahren es macht das Kollodion sehr empfindlich und giebt klare kontrastreiche Matrizen.

Die Sulfide des Calciums, Bariums und Strontiums, wie selbe durch Reduktion der Sulfate mit Kohle und durch Glühen der Carbonate mit Schwefel erhalten werden, besitzen die Eigenschaft in verschiedenem Lichte zu phosphoreszieren, wenn sie unter Beobachtung gewisser Vor-

[1]) Photogr. Corresp. 1890, S. 421.

schriftsmassregeln hergestellt werden. Durch Reduktion von Strontiumsulfat im Wasserstoffstrome erhält man intensiv grün, blau, violett und röthlich fluoreszierende Leuchtsteine. Auch durch Glühen der Carburete mit Schwefel werden Leuchtsteine erhalten. Die Leuchtfarbe, welche zur Belichtung der Bromsilbergelatineplatten im Warnerke'schen Sensitometer dient, besteht aus einem Gemische von Sulfiden, welches mittels eines Verdickungsmittels zwischen zwei Glasplatten eingekittet ist.

Glas.

Das Glas ist ein durch Schmelzen erhaltenes und erstarrtes amorphes Gemenge verschiedener Silikate in welchen zumeist Alkali- und Calciumsilikate die Hauptbestandtheile sind. Die im Handel vorfindlichen Glassorten lassen sich, wenn man die chemische Zusammensetzung als Eintheilungsgrund gelten lässt, in mehrere Gruppen bringen.

1) Kalium-Calciumglas (böhmisches Krystallglas) ist fast völlig farblos, äusserst streng flüssig, hart und gegenüber dem Einflusse von chemischen Agentien sehr widerstandsfähig. Es wird zur Erzeugung von Luxuswaaren, als Spiegelglas und für manche chemische Geräthe verwendet. Das englische Crownglas ist auch ein Kalikalkglas.

2) Natrium-Calciumglas (französisches Glas, Fensterglas) ist viel leichter schmelzbar, zeigt in dicken Schichten eine bläuliche Farbe; es wird zur Herstellung von Fensterscheiben, photographischen Platten, chemischen Geräthschaften u.s.w. verwendet.

3) Calcium-Bleiglas (Flintglas, Krystallglas, Bleiglas), leicht schmelzbar, von hohem Lichtbrechungsvermögen und wird deshalb zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen verwendet, (Englisches Glas).

4) Grünes Glas (Bouteillenglas) ist ein Gemisch verschiedener Silikate und hat eine mehr oder weniger dunkelgrüne bis braune Farbe.

Gefärbte Gläser erhält man durch Zusatz von gewissen Metalloxyden zu den Glasflüssen.

Für photographische Zwecke werden rothe und gelbe Gläser als Dunkelkammerscheiben, sowie als Lichtfilter bei orthochromatischen Aufnahmen verwendet. Nicht jedes Glas eignet sich jedoch zu diesem Zwecke. Rothes Glas für Laternen und Dunkelzimmerfenster soll, wenn es für Bromsilbergelatineplatten bestimmt ist, nur orangegelbes und rothes Licht durchlassen und das grüne, blaue und violette Licht verschlucken. Dieser Anforderung entspricht das Kupferoxydulglas, nicht aber das Goldrubinglas, welches letztere für blau und violett ziemlich durchlässig ist. Als Gelbscheiben für photographische Prozesse (nasses Kollodionverfahren) eignen sich Combinationen von Silberüberfangglas mit gelbem Holzglas (Kohleglas), welche sich bezüglich ihrer Absorption im Hellblau und Ultraviolett ergänzen. Da, wo es sich um ein Dämpfen der Wirkung des blauen Lichtes handelt, bei orthochromatischen Aufnahmen, können Kohlengläser oder Silbergläser für sich benutzt werden.

Zur Prüfung solcher Gläser eignet sich ein kleines Taschenspektroskop. (S. „Spektralanalyse“ in diesem Buche).

Für optische Zwecke wurden früher nur wenige Glassorten hergestellt, Crownglas mit einem Brechungsexponenten von 1,53 und Flintglas mit einem solchen von 1,6 — 1,8. Seit 1886 werden von den optischen

Instituten neue Gläser verwendet, welche von Schott und Genossen in Jena erzeugt werden, indem dieselben Borsäure, Phosphorsäure, Baryt, Zink u.s.w. als Zusatz bei Herstellung ihrer Glassätze verwenden. Dem Umstande, dass diese Gläser bezüglich der Lichtbrechung und Durchlässigkeit dem Konstrukteur von photographischen Objektiven einen weiteren Spielraum lassen, verdankt die photographische Optik den grossen Aufschwung, welchen sie in den letzten zehn Jahren genommen hat.

Zinkgruppe.

Magnesium, Zink, Cadmium.

Magnesium.

Symb. = Mg. AG. = 24,3.

Das Magnesium findet sich nicht im freien Zustande, jedoch sehr häufig gebunden an Kohlensäure (Magnesit, Dolomit), Kieselsäure (Meerschaum, Talk, Federweiss) als Sulfat in Mineralwässern etc. Es wird durch Elektrolyse von Chlormagnesium fabriksmässig dargestellt und in Form von Draht oder Band oder eines feinen Pulvers in den Handel gebracht. Das reine Magnesium ist ein silberweisses, sehr leichtes Metall (spez. Gew. 1,743), welches sich an der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit langsam oxydiert. Es schmilzt, wenn es bei Luftabschluss erhitzt wird, und destilliert bei heller Rothglühhitze. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es mit blendend weissem, sehr aktinischem Lichte zu Magnesiumoxyd MgO.

Das Magnesiummetall findet wegen dieser Eigenschaft vielfach Anwendung als künstliche Lichtquelle in der Photographie zu Aufnahmen von Interieurs, in Bergwerken, Höhlen, sowie zu Momentaufnahmen von Gruppen etc. Zu letzterem Zwecke benutzt man Magnesiumpulver, welches entweder durch eine Flamme geblasen (Blitzlampen, Pustelicht) oder mit Sauerstoff leicht abgebenden Verbindungen, wie Kaliumpermanganat, -Chlorat, -Perchlorat, -Bichromat, Salpeter etc. vermengt, zur Entzündung gebracht wird (Explosivpulver, Blitzpulver). Ein häufiger Bestandtheil solcher Blitzpulvermischungen ist neben Kaliumchlorat auch Schwefelantimon; solche Mischungen dürfen nur in der Art bereitet werden, dass jeder Körper für sich gepulvert wird und dann erst das Vermischen mit einer Federfahne oder dergleichen vorsichtig erfolgt, da sonst leicht Explosionen auftreten können.

Ein einfaches, gutwirkendes Blitzpulver, welches durch Schlag nicht explodiert, besteht aus einer Mischung von 3 Thl. Kaliumhypermanganat mit 4 Thl. Magnesiumpulver. Dieses Blitzpulver besitzt bei Verwendung von Mengen bis 4 g eine Verbrennungsgeschwindigkeit von $^1/_{10}$ Sekunde. Für orthochromatische Aufnahmen wurden Gemische von Magnesiumpulver mit Bariumsuperoxyd (1 : 5) empfohlen.[1] Magnesiumpulver wird auch für photographische Zwecke in Form von Blättern gepresst, welche

[1]) Photogr. Chron. 1894, S. 122.

man frei aufhängt und mittels einer Lunte oder dergl. entzündet (Blitzlichtfolien).[1])

Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia) MgO, MG. = 40,3, entsteht, wenn Magnesium verbrannt oder wenn das Carbonat geglüht wird (Magnesia usta). Weisses, lockeres Pulver, welches sich sehr schwer in Wasser löst, die Lösung reagiert alkalisch und enthält Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, MG. = 58,3.

Magnesiumnitrat (salpetersaure Magnesia) $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$, MG. = 256,3, ist ein ausserordentlich zerfliessliches Salz, welches auch in Alkohol leicht löslich ist. Es erhöht dem Silberbade zugesetzt (bis 12 %) die Haltbarkeit des Albuminpapieres (Monkhofen), welches aber bei grösserem Gehalte des Silberbades an Magnesiumnitrat sehr hygroskopisch wird.

Magnesiumcarbonat (kohlensaure Magnesia) $MgCO_3$, MG. = 84,3. Kommt in der Natur als Magnesit und mit Calciumcarbonat zusammen, mächtige Felsmassen bildend, als Dolomit vor. Durch Fällung von Bittersalz mit Natriumcarbonat wird es mit Magnesiumhydroxyd gemengt als lockeres Pulver (Magnesia alba) erhalten, das in der Photographie zum Neutralisieren von Goldbädern verwendet wird.

Magnesiumchlorid (Chlormagnesium) $MgCl_2 + 6 H_2O$, MG. = 203. Farblose, sehr zerfliessliche Krystalle. 1 Thl. des Salzes löst sich in 0,9 Thl. Wasser und 5 Thl. Alkohol bei 15° C. Die wässrige Lösung löst Chlorsilber. Dieselbe wurde von Liesegang als Fixierbad für Chlorsilberkopien empfohlen.[2]) Das Lösungvermögen ist jedoch, wie des Verfassers Untersuchungen (a. a. O.) gezeigt haben, ein sehr geringes; es lösen 100 Thl. einer 50 prozentigen Magnesiumchloridlösung bei 20° C. nur 0,5 Thl. Chlorsilber.

Magnesiumjodid MgJ_2, MG. = 277,3. Das Salz bildet braune zerfliessliche Krystalle und wurde früher als Jodierungssalz für Kollodion im nassen Verfahren angewandt, wird aber wegen seiner leichten Zersetzbarkeit heute nicht mehr verwendet.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaure Magnesia) $MgSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 246,3. Farblose Krystalle von bitterem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; es findet sich in den natürlichen Bitterquellen, im Meerwasser u. a. a. O. Ein Zusatz dieses Salzes zum Entwickler soll das Kräuseln der Gelatineplatten verhindern.

Von den Silikaten des Magnesiums findet der Talk ($Mg_4Si_5O_{14}$) in der Photographie und den Reproduktionstechniken als Federweiss (Talkum) im feinst gepulverten Zustande Verwendung. In dieser Form stellt er ein zartes, lockeres weisses Pulver dar, welches sich fettig anfühlt und auf Glasplatten verrieben verhindert, dass eine nachher aufgegossene oder aufgequetschte Schichte von Gelatine nach dem Trocknen fest am Glase haftet. (Abziehbare Platten — Verwendung im Pigmentdruck — Hochglanz von Gelatinebildern durch Aufquetschen der Bilder auf Spiegelglas oder Ferrotypplatten, welche mit Talk abgerieben wurden.)

---

[1]) Allgem. Photogr. Ztg. 1896, S. 221.
[2]) Photogr. Arch. 1890, S. 76.

Zink.

Symb. = Zn. AG. = 65,1 (65).

Wird aus den in der Natur vorkommenden Erzen (Rothzinkerz, Galmey, Zinkblende) hüttenmännisch gewonnen, indem man dieselben an der Luft glüht (röstet) und das entstandene Zinkoxyd mit Kohle reduziert. Das Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe, der Bruch des in Blöcken in den Handel gesetzten Zinks ist mehr oder weniger krystallinisch. Sein spez. Gew. ist = 6,9; erhitzt schmilzt es bei 433^0 C. und verdampft bei Rothglühhitze (Gewinnung aus Zinkoxyd und Kohle durch Destillation). Bei einer Temperatur von 130^0 C. wird das sonst spröde Zink geschmeidig, lässt sich zu Blech walzen, zu Draht ziehen, drücken und hämmern, während es bei einer Temperatur von etwas über 200^0 C. so spröde wird, dass es sich im Mörser zerstossen lässt. Gewalztes Zink, wie es für die Zwecke der Zinkätzung verwendet wird, hat einen sehr feinkörnigen und gleichmässigen Bruch und ein höheres spezifisches Gewicht (ca. 7,4), erhitzt man es aber über 150^0, so ändert sich die Struktur (gleichgültig ob man nun die Platten rasch abkühlt oder sehr langsam) vollständig. Das Zink wird grobkrystallinisch und ist dann für die Zwecke der Zinkographie nicht mehr brauchbar (deshalb lässt sich der Kupferemailprozess nicht direkt auf Zink anwenden!).

Bei hoher Temperatur verbrennt das Zink mit grünlicher heller Flamme zu Zinkoxyd (Zinkfackeln). In verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, ist es leicht löslich; bei Anwendung der ersteren wird Wasserstoff frei, weshalb man zur Zinkätzung verdünnte Salpetersäure verwendet (s. Seite 13). Kali- oder Natronlauge lösen Zink in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung. Zink findet eine wichtige Verwendung in den photomechanischen Druckverfahren zur Herstellung von Clichées.

Das Zink, welches gewöhnlich im Handel vorkommt, enthält häufig Verunreinigungen von Schwefel, Arsen, Antimon, Kohle, Blei, Kupfer, Cadmium, Eisen, Mangan. Von diesen Verunreinigungen ist es in erster Linie die Kohle, sowie Arsen und Schwefel, und in zweiter Linie ein gewisser Prozentsatz an Blei, welcher bei Verwendung dieses Zinkes zu Zwecken der Zinkätzung schädlich wirkt. Man kann daher das gewöhnlich für technische Zwecke verwendete Zink nicht für zinkographische Arbeiten brauchen, sondern es muss dasselbe erst einer Reinigung unterzogen werden, welche in einem Umschmelzen desselben im Flammofen unter Umrühren, ohne oder mit Zusatz von Salmiak, besteht. Dabei wird die Kohle durch den Sauerstoff des sich bildenden Zinkoxydes oxydiert, wobei dieses wieder in Metall übergeht. Der Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydiert. Das Zink wird nach der Reinigung in Formen gegossen und bei einer Temperatur, welche 100^0 nicht viel übersteigen darf, gewalzt, da bei dieser Temperatur das Zinkblech jene feinkörnige Struktur erhält, welche nothwendig ist, um gleichmässige Aetzungen zu erzielen. Kohlehältiges Zink zeigt, wenn man es mit einem Schabeisen abzieht und die blanke Fläche mit der Loupe untersucht, kleine Pünktchen und Plättchen von grauer Farbe, welche bei stärkerer Vergrösserung sich als kleine, Kohle und Asche führende Hohlräume erweisen. Solches Zink lässt sich mit Salpeter-

säure nur sehr ungleichmässig ätzen; die Aetzungen erhalten eine rauhe Oberfläche, infolge dessen drucken die Clichées sehr unrein.

Arsen und Schwefel machen das Zink brüchig. Ein geringer Bleigehalt wirkt nicht schädlich. Zink, welches ca. 1 % Blei enthält, lässt sich sehr gut mit verdünnter Salpetersäure ätzen, während ein grösserer Bleigehalt entschieden schlecht wirkt. Ob ein Zink schädliche Mengen von Blei enthält, erkennt man nach Angerer an der bläulichen Farbe und an dem Umstande, dass dasselbe auf der frischen Schabfläche, mit der Loupe betrachtet, bläuliche Flecken erkennen lässt.

Die Verwendung von Zink in dem photomechanischen Druckverfahren ist eine weitgehende. Man benutzt es zur Herstellung von Hochdruckplatten für die Buchdruckpresse (Chemigraphie — Autotypie), ferner als Ersatz des lithographischen Steines (Zinkflachdruck) und als Unterlage für die Kalksinterplatten.

Bei der Chemigraphie (Zinkotypie, Zinkhochätzung, Zinkographie) wird die betreffende Zeichnung vom Papier auf die Zinkplatte übertragen (umgedruckt) und dann diese Platte mit verdünnter Salpetersäure geätzt, wobei die nicht von der Zeichnung bedeckten Stellen vertieft werden, man erhält eine sogenannte Hochdruckplatte, d. i. eine Platte, welche in der Buchdruckpresse verwendet wird und bei welcher nur die ebenen, nicht aber die vertieften Stellen drucken. Wird die Uebertragung der Zeichnung, sei es nun ein Holzschnitt, Kupferstich oder dergl. statt durch die Hand des Zeichners mit Hülfe der Photographie ausgeführt, so bezeichnen wir das Verfahren als Photozinkographie (Photozinkotypie, Heliotypie). Halbtöne können auf diesem Wege wiedergegeben werden, wenn man das Bild bei der Aufnahme durch Einschaltung eines sogenannten „Rasters“ vor die empfindliche Platte in eine Anzahl feiner Punkte zerlegt. Solche Raster, wie sie heute zu dem genannten Zwecke verwendet werden, bestehen aus zwei verkitteten, mit unter 90° gekreuzten Systemen paralleler Linien (100 — 200 auf den englischen Zoll) überzogenen Glasplatten, (Lewy's Kreuzraster). — Die photographische Aufnahme wird dann auf die Zinkplatte entweder indirekt oder direkt photographisch übertragen (s. Chromatphotographie) und mit verdünnter 2 — 5 %iger Salpetersäure geätzt. Als Aetzflüssigkeit für Zink wurde auch folgende Aetze empfohlen: Wasser (1000), Salpetersäure 40° (1200), Kochsalz (80), Holzessig (300). Diese Flüssigkeit wird auf 5 — 6° Be. mit Wasser verdünnt zur ersten Aetze verwendet, während die späteren Aetzungen mit doppelt so starker Säure erfolgen. Das Aetzen geschieht stufenweise; um ein Unterfressen der Striche oder Punkte zu vermeiden werden dieselben, nachdem die Säure eine Zeit hindurch gewirkt hat, mittels einer Harzschicht (erhalten durch Einwalzen des Clichées mit fetter Farbe, Einstauben mit Harzpulver und Erwärmen bis zum Schmelzen des Harzes) geschützt, dadurch wird die Wirkung der Säure auf das Vertiefen der Aetzung beschränkt.

Statt des lithographischen Steines findet die Zinkplatte entweder direkt (Zinkflachdruck) oder indirekt (Kalksinterplatten) Verwendung. Früher wurden für den Zinkflachdruck zumeist glatte, polierte Zinkplatten verwendet, welche jedoch schwer zu behandeln sind und wegen der nothwendigen, sorgfältigen Auswahl des Materiales von der präparierten Platte und von der Kalksinterplatte vollständig verdrängt worden sind. Das „Präparieren“ der Zinkplatten geschieht durch Behandeln mit einer Flüssigkeit bestehend aus Wasser (1000 Thl.), kaltgesättigte Alaunlösung (200 Thl.) und Salpetersäure (12—20 Thl.) oder nach dem Anrauhen mittels des Sandstrahlgebläses durch Uebergiessen mit einer Alaun-Phosphorsäure- oder Alaun-Gerbsäure-Lösung. Das Bild wird auf die so behandelte Platte in der üblichen Weise übertragen, diese wird nach dem Gummieren mit einer Gummilösung, welche Gallussäure und Phosphorsäure enthält, analog dem lithographischen Stein geätzt und von derselben gedruckt.[1]) Kalksinterplatten sind dünne Zinkplatten, deren Oberfläche von einer aus verschiedenen Kalksalzen (hauptsächlich Calciumcarbonat) bestehenden porösen Schichte bedeckt ist. Die Behandlung derselben ist jener des lithographischen Steines sehr ähnlich. (Siehe Eder's Jahrb. f. 1889, S. 221 und f. 1890, S. 356).

---

[1]) Näheres siehe: G. Fritz, „Die Photolithographie.“ Verlag von W. Knapp, Halle a. S. 1894.

Bei der Gewinnung des Zinks durch Destillation wird als Nebenprodukt ein graues Pulver, der Zinkstaub, erhalten, welches aus metallischem Zink in sehr fein vertheiltem Zustande, gemischt mit Zinkoxyd, besteht, und als Anstrichfarbe sowie als Reduktionsmittel Verwendung findet. Der Zinkstaub reduziert Chlorsilber in Berührung mit Wasser rasch zu Metall, desgleichen Gold und Platinsalze, und eignet sich aus diesem Grunde sehr gut zur Ausfällung dieser Edelmetalle aus den flüssigen photographischen Rückständen. Bedingung zur völligen Ausfällung ist neutrale, höchstens schwach saure Lösung, die 5 fache Menge Zinkstaub, als man Edelmetall vermuthet, und gleichmässige Vertheilung des Zinkstaubes in der betreffenden, die Edelmetalle enthaltenden Flüssigkeit (Stiebel)[1].)

Zinkoxyd (Zinkweiss) ZnO, MG. = 81, weisses lockeres Pulver, entsteht beim Verbrennen von Zink an der Luft. Es färbt sich, wenn es erhitzt wird, citronengelb, beim Erkalten wird es wieder weiss.

Das Zinkoxyd wird sowohl zur Herstellung von Maler- und Anstrichfarben, als auch von Druckfarben für die Zwecke des Licht-, Stein- und Buchdruckes verwendet; als solche führt es die Bezeichnungen: Zinkweiss, Glanzweiss, Schneeweiss, und kommt in Form cylindrischer Stücke oder kleiner Hütchen in den Handel. Die Darstellung des Zinkweisses geschieht in der Weise, dass man geröstete Zinkerze mit Anthracitklein gemengt in geeigneten Oefen unter Luftzuführung erhitzt, wobei das durch die Kohle reduzierte Zink sofort in Zinkoxyd übergeführt wird, welches durch einen Luftstrom sammt der Asche weitergetragen wird, wobei man durch Anwendung geeigneter Trennungsvorrichtungen verschiedene Sorten Zinkweiss erhält. Das unter dem Namen Schneeweiss bekannte Produkt ist das beste und fast reines Zinkweiss. Zinkweiss erfordert die Anwendung geeigneter Firnisse, wenn es als Druckfarbe benutzt werden soll; es hat vor dem Bleiweiss, welches weit besser deckt, den Vortheil, dass es durch atmosphärische Einflüsse (H_2S-hältige Luft etc.) nicht verändert wird und sich mit schwefelhältigen Farben kombiniert verwenden lässt.

Gutes Zinkweiss für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben muss sich in Essigsäure vollkommen lösen. In der Lösung entsteht durch Kalilauge ein weisser Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf keine Bräunung des Pulvers eintreten (Eisen, Blei).

Zinkweiss-Gelatineemulsionen werden zum Ueberziehen von Kollodiondiapositiven (Eburneumprozess von F. M. Burgess[2]) benutzt, um denselben Aehnlichkeit mit Elfenbein- oder Opalglasbildern zu ertheilen. Statt des Zinkweiss kann auch Permanentweiss verwendet werden. (S. dieses).

Zinkcarbonat (kohlensaures Zink) $ZnCO_3$, MG. = 125. Wird mit Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ gemengt als weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Zinksulfat (Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 287 entsteht beim Auflösen von Zink in Schwefelsäure) mit Sodalösung fällt. Dient als Surrogat für Zinkweiss, ferner in der Galvanostegie.

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. für 1896.

[2]) Eder's Handb. d. Photogr. II. 1897. S. 349.

Zinkchlorid (Chlorzink) $ZnCl_2$, MG. = 135,8, ist ein weisser, sehr hygroskopischer Körper, sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich; es wird deshalb bei Herstellung von Chlorsilber-Kollodion-Auskopieremulsionen verwendet. (6,8 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorsilber.)

Zinkbromid (Bromzink) $ZnBr_2$, MG. = 224,6, ist eine weisse, sehr zerfliessliche Masse, welche lichtempfindlich ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, und dient zur Bereitung von Bromsilberkollodionemulsionen. (11,23 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.)

Zinkjodid (Jodzink) ZnJ_2, MG. = 318, entsteht, wenn fein vertheiltes Zink mit Jod zusammengebracht wird. Zerfliessliche Krystalle, leicht zersetzlich, giebt mit Ammoniak die Verbindung $ZnJ_2 . 4 NH_3$, und bildet mit Jodalkalimetallen Doppelsalze.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Zinkacetatlösung erhält man einen weissen Niederschlag von Zinksulfid (Schwefelzink) ZnS. Ein Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat wird statt Bleiweiss als deckende Druckfarbe verwendet (Zinkolith).

Cadmium.

Symb. = Cd. AG. = 111,7.

Findet sich häufig in Zinkerzen als Begleiter dieses Metalles und destilliert bei der Gewinnung des Zinks zuerst, da es flüchtiger als Zink ist. Weisses zähes Metall, spez. Gew. = 8,6. Die Salze des Cadmiums sind sehr luftbeständig und nicht hygroskopisch, jedoch ziemlich giftig; sie werden in der Photographie häufig verwendet. Das Cadmium verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyd, CdO. Das Hydroxyd $Cd(OH)_2$ wird durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit Kalilauge erhalten.

Cadmiumnitrat (salpetersaures Cadmium) $Cd(NO_3)_2 + 4 H_2O$, MG. = 307,7, wird durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure dargestellt; es ist farblos, sehr hygroskopisch, und wirkt im nassen Kollodionverfahren, wo es sich in den Silberbädern durch Umsetzung von Cadmiumjodid und Silbernitrat bildet, ungünstig, indem es das Zustandekommen dünner Negative zur Folge hat, wenn es sich in grösseren Mengen im Silberbad ansammelt.

Cadmiumchlorid (Chlorcadmium) $CdCl_2 + 2 H_2O$, MG. = 218,5, bildet farblose hygroskopische Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Cadmiumchlorid wurde zur Herstellung von Chlorsilberkollodion-Auskopieremulsionen empfohlen, seine Verwendung bietet aber keinen besonderen Vortheil. (10,92 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorid.)

Cadmiumbromid (Bromcadmium) $CdBr_2 + 4 H_2O$, MG. = 343,3, bildet sich, wenn Brom mit Cadmiumpulver und Wasser zusammengebracht wird. Weisse, nadelförmige Krystalle, welche an der Luft verwittern, bei 100° einen Theil und bei 200° alles Krystallwasser verlieren und sich dann unzersetzt sublimieren lassen, wobei perlmutterartig glänzende Schuppen erhalten werden, welche sehr beständig sind. Dieselben

kommen aber trotzdem nicht in den Handel. Das krystallisierte Salz ist (bei 15° C.) in 0,94 Thl. Wasser, in 3,4 Thl. absolutem Alkohol, in 250 Thl. Aether (D = 0,729) und in 16 Thl. Aether-Alkohol (1 : 1) löslich.

Das Cadmiumbromid dient bei Bereitung von photographischen Kollodien sowie Kollodionemulsionen, in welch letzterem Falle man sahnige Emulsionen erhält. (100 Thl. des Salzes erfordern 100 Thl. Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.)

Cadmiumjodid (Jodcadmium) CdJ_2, MG. = 364,7, wird durch Doppelumsetzung von Jodkalium mit Cadmiumsulfat gewonnen. Das entstandene Kaliumsulfat trennt man vom Jodcadmium durch Ausziehen des Verdampfrückstandes mit Alkohol. Farblose grosse Tafeln oder perlmutterartig glänzende Schuppen, welche sehr licht- und luftbeständig sind. 1 Thl. des Salzes löst sich nach Eder (bei 15° C.) in 1,13 Thl. Wasser, 0,98 Thl. absolutem Alkohol, 3—6 Thl. Aether (D = 0,729) und in 2 Thl. Aether-Alkohol.

Das Cadmiumjodid ist das haltbarste und am häufigsten angewendete Jodierungssalz. Es findet sich fast in allen Vorschriften zur Herstellung von Jodierungen und giebt die haltbarsten Kollodien. Es macht ebenso wie Cadmiumbromid das Kollodion dickflüssig, während Lithium-, Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze es im Gegensatze dünnflüssig machen.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Jodierungen im Gebrauche: a) für Halbtonbilder KJ 7 g, NH_4J 3,2 g, NH_4Br 1,2 g in 175 ccm Alkohol gelöst; b) für Strichreproduktionen: CdJ_2 10 g, NH_4J 4 g und Alkohol 200 ccm. Behufs Herstellung von jodiertem Negativkollodion wird 1 Volumen Jodierung mit 3 Volumen 2 %igem Kollodion vermengt. Für sehr klare Negative werden bei Verwendung der Jodierung a) dem Kollodion pro Liter einige Tropfen Jodtinktur oder Salpetersäure zugefügt.

Verunreinigt ist das Cadmiumjodid zuweilen durch Zinkjodid, welches die Eigenschaft besitzt im Lichte Jod auszuscheiden, und das Kollodion deshalb bald roth färbt. Man kann diese Verunreinigung nachweisen, wenn man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe des Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser, bis es darnach riecht, versetzt, abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, wobei sich kein weisser Niederschlag bilden darf.

Cadmiumbromid und -Jodid bilden mit den Bromiden der Alkalien und des Ammoniums Doppelsalze, welche leicht in Alkohol löslich sind und von denen die beständigeren sehr gerne zur Herstellung von „Jodierungsflüssigkeiten“ für Negativkollodion verwendet werden.[1])

Das einfach Kalium-Cadmiumbromid, $KBr . CdBr_2 + H_2O$, krystallisiert in leicht verwitternden säulenförmigen Krystallen, welche sich in 0,79 Thl. Wasser lösen, mit Alkohol oder Aether behandelt zerfällt das Salz.

Vierfach Kalium-Cadmiumbromid bildet rhomboedrische Krystalle, welche etwas schwer in Wasser löslich sind und sich gegen Alkohol und Aether analog dem vorigen Salze verhalten.

Einfach Natrium-Cadmiumbromid, $2 NaBr \cdot 2 CdBr_2 + 5 H_2O$, ist luftbeständig; es löst sich in 1,40 Thl. Wasser, 3,7 Thl. Alkohol und in 190 Thl. Aether.

[1]) Siehe Eder's Handb. d. Photogr. II. Thl. 1897. S. 213.

Einfach Ammonium-Cadmiumbromid, $2\,NH_4\,Br \cdot 2\,Cd\,Br_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von 344 Thl. Cadmiumbromid und 98 Thl. Ammoniumbromid in Wasser und Verdampfen bis zur Krystallisation in sehr luftbeständigen farblosen Krystallen erhalten. Es löst sich in 0,73 Thl. Wasser, 5,3 Thl. Alkohol, 280 Thl. Aether und 24 Thl. Aether-Alkohol (1 : 1). Dieses Salz findet häufig Anwendung bei Herstellung von Negativkollodion.

Vierfach Ammonium-Cadmiumbromid, $4\,NH_4\,Br.\,Cd\,Br_2$, ist ebenfalls luftbeständig, sehr leicht in Wasser löslich, zerfällt aber mit Alkohol und Aether.

Kalium-Cadmiumjodid, $KJ \cdot Cd\,J_2 + H_2O$, luftbeständige Krystalle, welche sich in 0,99 Thl. Wasser lösen.

Zweifach Kalium-Cadmiumjodid, $2\,KJ \cdot Cd\,J_2 + 2\,H_2O$, bildet luftbeständige Oktaeder, welche sich in 0,73 Thl. Wasser, 1,4 Thl. Alkohol und 24,5 Thl. Aether lösen.

Zweifach Natrium-Cadmiumjodid, $2\,NaJ \cdot Cd\,J_2 + 6\,H_2O$, zerfliessliche Nadeln, in 0,63 Thl. Wasser, 0,86 Thl. Alkohol und 10 Thl. Aether löslich.

Ammonium-Cadmiumjodide. Es finden sich zwei Salze, welche durch Krystallisierenlassen von Gemischen von Jodcadmium und Jodammonium in wässeriger Lösung erhalten werden: Das einfach Ammonium-Cadmiumjodid, $2\,NH_4\,J \cdot 2\,Cd\,J_2 + H_2O$, und das zweifach Ammonium-Cadmiumjodid, $2\,NH_4\,J \cdot Cd\,J_2 + 2\,H_2O$.

Das erstere Salz bildet farblose Nadeln und ist das beständigere. Das zweite krystallisiert in Würfeln und ist weniger beständig als das erstere, wird aber häufiger zur Herstellung von Jodierungen verwendet, da es sehr günstig auf die Empfindlichkeit des Kollodions wirkt (Eder). Beide Salze sind leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es benöthigt ein Theil zur Lösung bei 15^0 C.: Wasser 0,90 bezw. 0,54 Thl., absoluten Alkohol 0,88 bezw. 0,70 Thl., Aether (D = 0,729) 2,4 bezw. 8,9 Thl.

Cadmiumsulfat (schwefelsaures Cadmium) $Cd\,SO_4 + 4\,H_2O$ wird dargestellt durch Auflösen von Cadmium in einer mit etwas Salpetersäure versetzten verdünnten Schwefelsäure. Farblose Krystalle, leicht im Wasser löslich.

Cadmiumsulfid (Schwefelcadmium) $Cd\,S_2$, MG. = 143,7. Wenn man in eine angesäuerte Lösung von Cadmiumsulfat Schwefelwasserstoff einleitet, entsteht ein intensiv gelber Niederschlag von Schwefelcadmium. (Unterschied von Zink, welches nicht gefällt wird). Das Cadmiumsulfid wird als Farbe unter dem Namen Cadmiumgelb (Jaune brillant) als Maler- und Druckfarbe für Stein- und Lichtdruck verwendet.

Man kennt eine orangegelbe und eine lichtgelbe Sorte, beide sind reines Cadmiumsulfid; die verschiedene Färbung hat ihre Ursache in der Art der Fällung des Cadmiumsulfates mit Schwefelnatrium, welches man in der Praxis zur Darstellung der Farbe benutzt.

Der Preis der Farbe ist ein verhältnismässig hoher; es wird deshalb häufig verfälscht und zwar wird Chromgelb und Bariumsulfat zur Fälschung benutzt.

Gruppe des Bleis.

Blei, Thallium.

Blei.

Symb. = Pb. AG. = 206,39 (206,4).

Findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelblei im Bleiglanz. Es hat im reinen Zustande eine bläulichweisse Farbe, und einen schönen Metallglanz auf den frischen Schnittflächen, welcher jedoch rasch in ein mattes Grau (Bleigrau) übergeht, indem das Metall sich oxydiert (Bildung von Bleisuboxyd).

Blei ist sehr dehnbar, weich, schmilzt bei 334° C. und verdampft bei Weissgluth. Das Blei löst sich in Salpetersäure und Essigsäure. Von Salzsäure und noch mehr von Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, da das entstandene Chlorblei resp. Bleisulfat ziemlich unlösliche Körper sind und das Blei, welches sich mit denselben überzieht, vor weiterer Einwirkung der Säure schützen. Das Blei ist ein zweiwerthiges Element, seine Salze sind meist unlöslich. Das Acetat und das Nitrat sind löslich, aus den Lösungen dieser Salze in Wasser wird durch gewisse Metalle (Eisen, Zink) metallisches Blei gefällt (Bleibaum). Die Lösungen der Bleisalze reagieren sauer und geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Chromaten einen gelben und mit Jodkalium einen gelben krystallinischen Niederschlag, während Schwefelsäure oder Sulfate die Bildung eines weissen Niederschlages von Bleisulfat bewirken.

Das Blei findet infolge seiner Weichheit Anwendung um Abdrucke von Pflanzentheilen behufs Herstellung von Druckformen (Auer's Naturselbstdruckverfahren); es dient ferner zur Herstellung der Druckformen in der Woodburytypie (siehe diese), sowie zur Fabrikation von verschiedenen in der Drucktechnik verwendeten Legierungen (Letternmetall, Stereotyplegierung) und zur Herstellung gewisser Farben (Chromgelb etc.).

Das Blei giebt mit Sauerstoff mehrere Verbindungen: das Bleisuboxyd Pb_2O, das Bleioxyd (Bleiglätte) PbO, die Mennige Pb_3O_4, das Bleidioxyd PbO_2.

Das Bleioxyd wird durch Erhitzen von Blei an der Luft als gelbes Pulver erhalten (Massicot[1]). Dasselbe schmilzt in der Hitze und liefert beim Erstarren röthlich glänzende Schuppen (Bleiglätte, Silberglätte). Bleioxyd färbt sich am Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff allmählich dunkler, wird gelb, orange und braun (Schönbein), wobei Mennige Pb_3O_4 entsteht (Becquerel). Die Oxydation erfolgt bei Gegenwart von Alkali und im rothen Lichte rascher als im violetten (Levol, Davy).

Mennige (Minium) Pb_3O_4 wird durch Erhitzen bei viel Luftzutritt aus gemahlener Bleiglätte, erzeugt. Mennige ist ein orangerothes Pulver, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Bleidioxyd zerfällt. Die Mennige ist eine wichtige Farbe für die Zwecke des Stein- und Buchdruckes; sie wird direkt und mit rothen Theerfarbstoffen (Ponceau,

[1]) Dient unter dem Namen Neugelb, Königsgelb als Farbe.

Eosine, Erythrosine, Rose bengal) resp. deren Thonerdelacken vermengt (Antizinnober) verwendet. Antizinnober wird mit Schwefelammonium betupft braun (Unterschied von Zinnober). Minium wird auch zur Herstellung von Mischfarben benutzt. Beim Digerieren von Mennige mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bleinitrat, und das in dieser Säure schwer lösliche Bleidioxyd (Bleisuperoxyd) bleibt als braunes Pulver zurück. $Pb_2O_3 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + PbO_2$. Bleisuperoxyd geht unter dem Einflusse des rothgelben Lichtes in Bleioxyd über. Die Oxyde des Bleis werden in der Glasfabrikation zur Herstellung der Bleigläser (siehe Gläser), sowie zur Herstellung von Glasuren für Thongefässe (Bleiglasuren) und von Porzellanfarben verwendet.

Bleinitrat (salpetersaures Blei) $Pb(NO_3)_2$, MG. = 330,4, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation in Form von farblosen Krystallen, welche sich in 8 Theilen kalten Wassers lösen, erhalten.

Bleinitrat wird in der Photographie als Zusatz zu Tonfixierbädern verwendet, ferner als Zusatz zum Entwickler im nassen Kollodionverfahren (Volkmer[1]); als Zusatz zum Silberbade im nassen Kollodionverfahren soll es die Empfindlichkeit der Platten erhöhen (?). Die sehr ausgiebige, von Eder und Tóth empfohlene Bleiverstärkung von Kollodionnegativen besteht darin, dass man das fixierte und gewaschene Negativ in einer Lösung von Bleinitrat (4), Ferricyankalium (6) und Wasser (100) badet, bis es durch und durch gelblichweiss geworden ist. Das Bild besteht nun aus Ferrocyansilber und Ferrocyanblei; es wird gut gewaschen, mit verdünnter Essigsäure (1 : 1) übergossen, abermals gewaschen und nun entweder mit verdünntem Schwefelammonium (1 : 3) oder mit Kaliumchromatlösung (1 : 10) behandelt; im ersten Falle erhält man ein schwarzes, aus Silber- und Bleisulfid bestehendes, im letzteren Falle ein gelbes, Bleichromat hältiges Bild, welches bedeutend kräftiger ist.

Das Bleinitrat kann man sich auch durch Ersetzung beider OH-Gruppen im Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ durch den Säurerest NO_3 entstanden denken. Wird nur eine OH-Gruppe in der Weise ersetzt, so erhält man ein Salz mit basischen Eigenschaften: $Pb{<}^{OH}_{NO_3}$. Wir nennen solche Salze, bei denen die basische Natur dann überwiegt: basische Salze.

Bleicarbonate. Das Salz $PbCO_3$, MG. = 266,4 wird aus Bleisalzlösungen durch Ammoniumcarbonat als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Kalium- oder Natriumcarbonat fällen aus Bleisalzlösungen ein basisches Bleicarbonat $2\,CO_3Pb \cdot Pb(OH)_2$, welches als Bleiweiss (Kremserweiss, Schneeweiss, Venetianerweiss, Hamburgerweiss, Holländerweiss) zur Herstellung von Druckfarben für Stein- und Lichtdruck dient.

Zur Darstellung von Bleiweiss sind gegenwärtig drei Methoden in Anwendung: 1. Das französische Verfahren; dasselbe besteht darin, dass eine Lösung von basischem Bleiacetat mit Kohlendioxyd gefällt wird. 2. Das holländische Verfahren, bei welchem Bleiplatten der Einwirkung von Essigsäuredämpfen in Thongefässen, welche mit Mist

[1]) 350 Thl. Eisenvitriollösung 1 : 10 } und { 22 Thl. Bleinitrat,
70 „ Eisessig } und { 350 „ Wasser,
mischen, filtrieren und mit 350—700 Thl. Wasser verdünnen.

oder gebrauchter Lohe bedeckt sind, ausgesetzt werden. Es entsteht Bleiacetat, welches unter dem Einflusse der bei der Verwesung des Mistes entstehenden Kohlensäure in Bleicarbonat übergeht. 3. Das deutsche Verfahren, welches darin besteht, dass man Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und Wasser aussetzt und gleichzeitig Luft und Kohlendioxyd einwirken lässt.

Der Werth der Farbe, welche in Form von Hütchen, cylindrischen Stücken, sowie als Pulver in den Handel kommt, hängt von der deckenden Kraft ab, welche aber nur wenig von der Zusammensetzung beeinflusst wird, sondern mit der physikalischen Beschaffenheit der Niederschläge zusammenhängt. Das Bleiweiss wird um so mehr Deckkraft zeigen, je dichter und feinkörniger es ist. — Krystallinisches Bleiweiss ist stets wenig deckend. Die deutsche Methode liefert eine gut deckende Farbe, welche ein reineres Weiss als das holländische Produkt besitzt, indem es frei von Schwefelblei ist, das bei der Darstellung der letzteren Sorte durch Einwirkung des aus dem Pferdemiste etc. sich bildenden Schwefelwasserstoffes entsteht.

Die Handelssorten von Bleiweiss enthalten meist grössere oder geringere Mengen von Bariumsulfat (Permanentweiss), so ist z. B. das Venetianer (Genueser) Weiss ein Gemenge von gleichen Theilen Bleiweiss und Permanentweiss; im Hamburger Weiss herrscht das letztere vor. Viele Bleiweisssorten enthalten Zinkweiss, einige auch kohlensauren Kalk und Thon. Eine einfache Probe Bleiweiss auf seine Reinheit zu prüfen, ist von Storer angegeben worden. Vorerst bestimmt man den Glühverlust, welcher bei reinen Sorten von Bleiweiss 13—16% betragen soll. Die Gegenwart von Baryt und Zinkweiss drückt diesen Prozentsatz herab, Calciumcarbonat würde ihn erhöhen. Man prüft das fragliche Präparat weiter, indem man eine Probe mit verdünnter Salpetersäure behandelt: Rückstand: Bariumsulfat, Thon. Die Lösung filtriert man ab, verdünnt sie stark mit Wasser und fügt soviel Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Der Niederschlag wird abfiltriert; das Filtrat darf, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, keinen weissen Niederschlag geben, ebensowenig mit oxalsaurem Ammoniak. Der erstere Niederschlag würde auf Zink oder Thonerde, der letztere auf die Gegenwart von Kalk deuten. Als Surrogat für Bleiweiss wurde u. a. das Antimonoxyd empfohlen, welches als Druckfarbe von Schwefelwasserstoff nicht verändert wird. Auch Bleioxychloride, sollen als Ersatz für Bleiweiss dienen (Pattinsons Bleiweiss), doch fehlt diesen Surrogaten die deckende Kraft des Bleiweisses.

Zur Herstellung von Druckfarben können nur die besten Sorten Bleiweiss verwendet werden. Zum Überdrucken auf Farben, welche Schwefel enthalten, darf es (wegen der Bildung von schwarzem Schwefelblei) nicht benutzt werden.

Bleichlorid (Chlorblei) $PbCl_2$, MG. = 277,2, entsteht als schwer löslicher weisser Niederschlag, wenn man zur Auflösung eines Bleisalzes Salzsäure oder ein Chlorid fügt.

Bleibromid $PbBr_2$, weisse schwere Krystalle. Das Salz ist lichtempfindlich, indem es sich unter Abgabe von Brom zersetzt, wobei es auch nachdunkelt (R. S. Norris[1]).

Bleijodid (Jodblei) PbJ_2, MG. = 459,4, erhält man als gelbes krystallinisches Pulver, wenn man eine Bleinitratlösung warm mit Jodkalium fällt. Dieses Salz wird vom Lichte bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit unter Bildung von Bleioxyd und Auftreten von freiem Jod zersetzt. Bei Gegenwart von Stärkekleister färbt sich derselbe infolge Bildung von Jodstärke blau. (Schönbein). Diese Reaktion wurde wiederholt von verschiedenen Autoren (Roussin) zur Herstellung von Bildern benutzt, welche natürlich nichts weniger als haltbar sind.[2])

Bleisulfat (schwefelsaures Blei) $PbSO_4$, MG. = 302,4, fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn Bleisalzlösungen mit Schwefelsäure versetzt werden.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. Bd. 17, S. 189.

[2]) Siehe Eder's Jahrb. f. 1892, S. 442 u. 1893, S. 485.

Bleithiosulfat (unterschwefligsaures Blei) PbS_2O_3, MG. = 318,4. Wenn man ein Bleisalz in wässriger Lösung mit Natriumthiosulfatlösung zusammenbringt, so entsteht anfangs ein weisser Niederschlag von PbS_2O_3, welcher sich jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 + 2\,NaNO_3$$
$$PbS_2O_3 + 2\,Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3,$$

indem sich das lösliche Doppelsalz: $PbS_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3$ bildet. Die Lösung dieses Salzes wirkt auf manche Chlorsilberemulsionspapierkopien tonend (Bleitonfixierbad ohne Gold). Der hierbei stattfindende Vorgang besteht hauptsächlich in der durch langsame Zersetzung des Bleithiosulfates nach der Gleichung: $PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$ erfolgenden Bildung von Schwefelblei und Schwefelsäure, welche letztere das Fixiernatron unter Schwefelabscheidung zersetzt und dadurch die Bildung von Schwefelsilber veranlasst.

Bleisulfid (Schwefelblei) PbS, MG. = 238,4, schwarzer Niederschlag, in verdünnter Säure unlöslich, entsteht, wenn Schwefelwasserstoff, Alkalisulfide oder Schwefel in statu nascendi auf Bleisalze wirken. Lösungen von Bleithiosulfat in Natriumthiosulfatlösung scheiden beim Stehen an der Luft Schwefelblei ab. Dünne Schichten von Schwefelblei werden im Lichte rasch in Bleisulfat umgesetzt (Schönbein).

Thallium.

Symb. = Tl. AG. = 203,7.

Es ist ein selten vorkommendes, dem Blei in mancher Beziehung ähnliches Element, dessen Verbindungen sehr giftig sind und die Flamme grün färben; es schmilzt bei 290° und oxydiert sich rasch an der Luft. Die Salze des Thalliums sind jenen des Bleis sehr ähnlich; auch gegen das Licht verhalten sich die Thalliumsalze den Bleisalzen ähnlich. Die Verbindungen des Thalliums finden in der Glasfabrikation zur Herstellung eines das Licht stärker als Bleiglas brechenden Glases Verwendung.

Gruppe des Silbers.

Kupfer, Quecksilber, Silber.

Kupfer.

Symb. = Cu. AG. = 63,44 (63,4).

Das Kupfer kommt sowohl gediegen, als in Verbindung mit anderen Elementen in der Natur vor, die wichtigsten Kupfererze sind: Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$, Kupferglanz Cu_2S, Malachit $Cu_2(OH)_2CO_3$ und Rothkupfererz Cu_2O.

Das Kupfer wird rein erhalten, wenn man Kupferoxyd im Wasserstoffstrome glüht oder ein lösliches Kupfersalz durch den elektrischen Strom zerlegt (s. Seite 40). Im Grossen wird das meiste Kupfer aus

dem Kupferkies durch mehrere Röst- nnd Schmelzprozesse gewonnen. Es besitzt eine eigenthümliche rothe Farbe, ist sehr dehnbar und zähe. Es hat das spez. Gew. = 8,93, schmilzt bei etwas über 1000° C. und seine flüchtigen Verbindungen färben die Flamme grün. Kupfer ist ein sehr guter Leiter für Elektrizität und Wärme. Aus seinen wasserlöslichen Salzen wird es durch einige andere Metalle z. B. Eisen gefällt. Es lässt sich mit verschiedenen anderen Metallen leicht legieren und seine Legierungen finden in der Industrie vielfache Anwendung. Solche Legierungen sind Messing, Tomback (Zn, Cu) Glockenspeise, antike Bronce, Kanonenmetall (Cu, Sn) Aluminiumbronce (goldähnliche Legierung aus Cu und 5—12% Al), Moderne Bronce (Cu, Zn, Sn) Britanniametall (Cu, Sn, Sb) Argentan, Neusilber (Cu, Zn, Ni).

In der Drucktechnik wird sowohl das reine Kupfer (Kupferdruckverfahren) als auch Messing zur Herstellung von Druckplatten verwendet. (S. Seite 39).

Bezüglich der galvanoplastischen Herstellung von Druckplatten soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass man bei galvanoplastischen Arbeiten, welche die Herstellung von Druckplatten zum Zwecke haben, je nach den angestrebten physikalischen Eigenschaften des niederzuschlagenden Kupfers verschiedene Stromdichten pro qdm bei einer Klemmenspannung von 2,5—5 Volt anwendet. Eine Stromdichte von ca. 0,6 Ampère liefert ein zähes aber weiches Metall, eine solche von ca. 2,5 Ampère ein sehr festes hartes Kupfer. v. Hübl empfiehlt zur Erzeugung heliographischer Platten wie zur Vervielfältigung derselben die Verwendung einer Stromdichte von ca. 1,3 Ampère und ein 20%iges mit 3% Schwefelsäure angesäuertes Bad von Kupfervitriol.

Kupfer in Form gewalzter Platten wird für die Zwecke der Heliogravüre und des Kupferemailverfahrens verwendet. Von solchen Platten verlangt man, dass das Kupfer grosse Zähigkeit und Festigkeit, sowie genügende Homogenität besitze, welchen Anforderungen durchaus nicht alle Sorten von Kupfer entsprechen. Sehr gut geeignet ist hierzu das amerikanische Kupfer; auch das schwedische Rosettenkupfer ist für die Herstellung solcher Platten ein gutes Rohmaterial.

Um das Kupfer auf seine Verwendbarkeit zu Zwecken der Heliogravüre zu prüfen, ätzt man eine Platte mit einem geeigneten Aetzmittel (s. u.). Die Oberfläche darf bei mässiger Vergrösserung keine starken Poren, sowie keine Blasen, Flecken oder Adern zeigen.

Kupfer wird von Salpetersäure, chlorhältiger Salzsäure (ein Gemisch von 300 Thl. Salzsäure, 180 Thl. Kaliumchlorat und 450 Thl. Wasser wird als Aetzwasser für die Zwecke der Radierung von V. Jasper[1]) empfohlen) und Eisenchloridlösungen angegriffen. Die Letzteren dienen als Aetzmittel im Kupferemailverfahren und in der Heliogravüre. Es geht dabei die Aetzung nach folgender Gleichung vor sich: $2 Cu + Fe_2 Cl_6 = Cu_2 Cl_2 + 2 Fe Cl_2$, die Lösung wirkt bei Heliogravüre um so kräftiger, je verdünnter dieselbe ist. Man verwendet zu Zwecken der Heliogravüre gewöhnlich mehrere Lösungen, während man für den Kupferemailprozess (Siehe diesen) eine Eisenchloridlösung von 35—38° Be be-

[1]) Photogr. Corresp. 1889, S. 287.

nutzt. Auch Kupferchloridlösungen ätzen Kupferplatten, wobei schwerlösliches Kupferchlorür entsteht.

Zum Aetzen von Messingplatten, welche heute wegen ihrer grösseren Härte und Zähigkeit gerne zur Herstellung von Hochdruckplatten (Emailprozess) benutzt werden, ist Eisenchlorid das geeignetste Aetzmittel. Man benutzt hierzu am besten ziemlich konzentrierte Lösungen z. B. 40° Be.

Aetzungen auf Messing werden auch zum Zwecke der Erzeugung von Prägestöcken für Golddruck auf Bucheinbänden u. s. w. vorgenommen. In diesem Falle benutzt man als Deckung Asphalt und ätzt mit kräftigen Aetzmitteln z. B. entsprechend verdünnten Lösungen von Königswasser, denen man Kaliumchlorat beifügt, da rasch tief geätzt werden soll.

Das Kupfer giebt mit Sauerstoff zwei Verbindungen, das Cuprooxyd Cu_2O und das Cuprioxyd CuO. Das Kupfer tritt also einwerthig und zweiwerthig auf; will man an der Zweiwerthigkeit des Kupfers festhalten, so kann man in den Cuproverbindungen das Doppelatom

Cu —
|
Cu —

, welches zweiwerthig ist, da eine Valenz durch Cu selbst gebunden erscheint, und in den Cupriverbindungen das einfache Atom Cu = annehmen.

Cuproverbindungen.

Cuprooxyd (Kupferoxydul). Cu_2O, MG. = 142,8. Wird durch Kochen von Kupfersulfatlösung mit Traubenzucker und Aetzkali als rothes Pulver erhalten. Es bildet sich auch, wenn blankes Kupfer an der Luft erhitzt wird, wobei sich dasselbe Anfangs lachsroth färbt, während in einem späteren Stadium, wenn die Platte glühend geworden ist, sich ein abblätternder schwarzgrauer Beschlag (Kupferhammer schlag) bildet.

Das Cuprooxyd ist löslich in verdünnten Sauerstoffsäuren. In Ammoniak ist es bei Luftausschluss zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche Kupferoxydulammoniak enthält; bei Luftzutritt färbt sich die Lösung blau, wird aber bei Gegenwart von Kupfer und Luftabschluss wieder farblos. Carey Lea[1]) verwendete 1877 eine Lösung von Kupferoxydulammoniak zum Entwickeln von Chlorsilberbildern auf Papier.

Cuprooxyd färbt Glasflüsse prachtvoll rubinroth, bei Luftzutritt grün. Die rothen Kupfergläser (Kupferrubin) werden zu Dunkelkammerscheiben verwendet. Die Cuprosalze welche sich vom Kupferoxydul ableiten, sind zumeist nur wenig gefärbt und färben sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch grün oder blau. Kalilauge fällt aus ihren Lösungen gelbes Cuprohydroxyd $Cu_2(OH)_2$, Ferrocyankalium giebt einen weissen an der Luft braunwerdenden Niederschlag.

Cuprochlorid (Kupferchlorür). Cu_2Cl_2, MG. = 197,6. Entsteht, wenn blankes Kupfer mit einer Kupferchloridlösung in Berührung kommt (s. S. 81). Die braune Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von Cu_2Cl_2. Derselbe wird an der Luft

[1]) Eders Handb. d. Photogr., III. Thl., 1890, S. 139.

rasch grün, indem ein basisches Salz entsteht; er löst sich leicht in Salzsäure und Ammoniak, sehr schwer in Wasser und ist lichtempfindlich. Cuprochlorid färbt sich im feuchten Zustande im Lichte violett bis schwarz braun (A. Vogel), was wahrscheinlich von der Bildung eines Oxychlorüres herrühren dürfte (Wöhler).

Setzt man eine, am besten vorher bis zur Gelbfärbung erwärmte und dann erkalten gelassene Kupferplatte der Einwirkung von Salzsäuredämpfen aus oder taucht man sie in saure Kupferchloridlösung, so wird sie lichtempfindlich (Becquerel). Bilder auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren. Man versuchte vor einigen Jahren schwache Kopien auf chlorierten Kupferplatten als Vorlage beim Gravieren und Stechen in Kupfer zu verwenden (Eder).

Cuprobromid (Kupferbromür). $Cu_2 Br_2$, MG. = 286,4 weiss, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Bromwasser und Salzsäure; es entsteht, wenn Kupfer der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt wird. Kupferplatten welche durch Eintauchen in Cupribromid-Ferribromidlösungen oder Bromwasser eine dünne Schichte von Cuprobromid erhalten haben, geben unter einem Negative belichtet ein Bild, das sich mit Kochsalz- oder Fixiernatronlösung fixieren lässt.

Cuprobromid setzt sich mit wässeriger Silbernitratlösung nach der Gleichung:

$$Cu_2 Br_2 + 4 AgNO_3 = 2 AgBr + 2 Ag + 2 Cu(NO_3)_2$$

um (Verwendung dieses Verhaltens siehe S. 83).

Cuprojodid (Kupferjodür). $Cu_2 J_2$, MG. = 379,8. Entsteht, wenn Kupfer mit Jod in Berührung kommt. Setzt man eine blanke Kupferplatte der Einwirkung von Joddämpfen aus, so wird sie lichtempfindlich, Kopien auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren.

Cuprosulfid (Kupfersulfür). $Cu_2 S$, MG. = 158,8. In der Natur als Kupferglanz, entsteht beim Glühen von Kupfer mit dem vierten Theile Schwefel. Es setzt sich mit Silbernitrat in Kupfernitrat, Silbersulfid und Silber um.

Cupriverbindungen.

Cuprioxyd (Kupferoxyd) CuO, MG. = 79,4 wird durch Erhitzen von Cuprinitrat als schwarzes Pulver erhalten.

Wenn man eine Lösung von Cuprisulfat in Wasser mit verdünnter Kalilauge fällt, erhält man einen blauen Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$, derselbe geht beim Kochen in CuO über. Durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in Ammoniak erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak), welche die Eigenschaft Cellulose aufquellen zu machen und zu lösen besitzt.

Cuprinitrat (Kupfernitrat, salpetersaures Kupfer $Cu(NO_3)_2 + 6 H_2 O$, MG. = 295,4 wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten.

Es krystallisiert in grossen blauen Krystallen, welche sehr zerfliesslich sind, sich leicht in Wasser uud Alkohol lösen. Beim Erhitzen giebt das Salz erst basisches Kupfernitrat und dann Kupferoxyd.

In der Photographie wird es zuweilen bei Bereitung von Silberbädern zum Sensibilisieren von Albuminpapier als Zusatz verwendet z. B. Silbernitrat

80, Kupfernitrat 10, Wasser 1000 Thl. Das Bad giebt haltbarere Papiere und soll sich selbst besser halten. Cuprinitrat dient ferner zur Herstellung von gewissen Farben, welche in der Drucktechnik Verwendung finden.

Cupricarbonate. Das neutrale Salz, $CuCO_3$, MG. = 123,4 ist nicht bekannt, dagegen erhält man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Soda oder Pottasche einen grünen Niederschlag von basischem Kupfercarbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, welche Verbindung sich in der Natur als Mineral (Malachit) findet. Das basische Kupfercarbonat findet Verwendung in der Galvanostegie (Messingbäder) und bei Herstellung von Kupferfarben (Berggrün).

Cuprichlorid (Kupferchlorid, Chlorkupfer) $CuCl_2 + 2 H_2O$, MG. = 170,2. Wird dargestellt durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Grüne nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Es bildet sich durch Umsetzung von Kupfersulfat mit verschiedenen Chloriden. Das Kupferchlorid findet vielfach Anwendung in der Photographie. Eine alkoholische Kupferchloridlösung zersetzt sich im Lichte unter Bildung von Kupferchlorür. Obernetters Kopierprozess mit Kupfersalzen besteht darin, dass ein mit Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure präpariertes Papier unter einem Negative belichtet wird. Es bildet sich an den vom Lichte getroffenen Stellen Eisenchlorür, welches das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduziert, sodass beim Baden des Papieres in einer Rhodankaliumlösung an diesen Stellen Kupferrhodanür gebildet wird, welches durch Einwirkung von Ferricyankalium in rothes Ferrocyankupfer verwandelt wird.

Kupferchlorid wird in wässeriger Lösung als Abschwächer für Bromsilbergelatinenegative benutzt. Die Negative nehmen beim Behandeln mit einer ca. 1%igen Lösung von Kupferchlorid eine weisse Farbe an, indem an der Oberfläche Chlorsilber gebildet wird; dieses wird durch Fixieren entfernt und so das Bild abgeschwächt. Zu diesem Zwecke eignen sich auch Mischungen von Kupfervitriol (120) mit Kochsalz (360) in Wasser (1500) gelöst, welche 1:10 verdünnt angewendet werden, und in denen das Kochsalz die Aufgabe hat, das Kupfersulfat in Chlorid umzusetzen, sowie als Fixiermittel (Lösungsmittel für Chlorsilber und für das entstandene Cuprochlorid) zu wirken.

Basisches Kupferchlorid dient als Braunschweigergrün zur Bereitung von Druckfarben.

Cupribromid (Kupferbromid, Bromkupfer). $CuBr_2$, MG. = 223 entsteht, wenn Kupfersulfat mit einem Bromid in wässeriger Lösung versetzt wird. Es wird als „Verstärker" für Kollodionnegative in der Reproduktionsphotographie benutzt. Die Negative werden nach dem Fixieren und Waschen in der Lösung gebleicht, wobei sich Cuprobromid nach der Gleichung:

$$Ag_2 + 2\,CuBr_2 = 2\,AgBr + Cu_2Br_2$$

bildet und dann mit verdünntem Pyrogallol-Ammoniakentwickler oder Silbernitratlösung behandelt, wodurch ein braunes resp. grauschwarzes Bild erhalten wird.[1]

[1] Die Verstärkung mit Silbernitratlösung gelingt nur dann gut, wenn das gebleichte Negativ noch feucht mit der Silberlösung behandelt wird, da sich das Cuprobromid an der Luft rasch oxydiert.

Cuprijodid (Kupferjodid, Jodkupfer). CuJ_2, MG. = 316,4, ist im freien Zustande nicht bekannt, da es beim Entstehen sofort in Cuprojodid und Jod zerfällt.

Cuprisulfat (Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer) $CuSO_4 + 5 H_2O$, MG. = 249,5, grosse blaue Krystalle, welche als Kupfervitriol bekannt sind und durch Auflösen von Kupferhammerschlag oder geröstetem Kupferkies in Schwefelsäure fabrikmässig erzeugt werden. Beim Erhitzen verliert das Kupfersulfat sein Krystallwasser und verwandelt sich in ein weisses Pulver, welches das Bestreben hat, Wasser anzuziehen und in Folge dessen zum Entwässern von wasserhältigen Flüssigkeiten (Herstellung von absolutem Alkohol) benutzt wird. Kupfervitriol löst sich in Wasser (1 Thl. in ca. 40 Thl. von 15 °C). Die Lösung setzt sich mit Eisen in der Weise um, dass Eisenvitriol und Wasser entstehen: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$ (Gewinnung des Kupfers aus kupfervitriolhältigen, sogenannten Cementwässern als Cementkupfer). Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit Ammoniak, so entsteht Anfangs ein Niederschlag von Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$, welcher sich im Ueberschusse von Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst, diese Eigenschaft kommt allen Kupfersalzen zu; es entstehen die betreffenden Ammoniumverbindungen z. B. in unserem Falle Kupferammoniumsulfat: $CuSO_4 . 4 NH_3 + H_2O$.

Der Kupfervitriol findet Anwendung in der Galvanoplastik, als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodionverfahren, ferner zum Abschwächen und Verstärken von Negativen (siehe oben).

Cuprisulfid (Kupfersulfid, Schwefelkupfer) CuS, MG. = 95,4. Wird als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupfersalzes, sowie beim Versetzen einer solchen Lösung mit Schwefelalkalien gewonnen.

Kupferarsenverbindungen. Das Kupfer giebt mit arseniger Säure eine Reihe von mehr oder weniger lebhaft grün gefärbten Verbindungen, welche als Maler- und Druckfarben Anwendung finden, z. B. Scheeles Grün ($CuHAsO_3$), Schweinfurter Grün u. A. Diese Farbstoffe besitzen zwar (und dies gilt insbesondere für den letzteren) ein besonders lebhaftes Feuer und sind sehr haltbar, aber sie sind auch ebenso giftig und sollen deshalb nicht verwendet werden.

Silber.

Symb. = Ag. AG. = 107,66 (107,7).

Das Silber kommt gediegen vor und findet sich ausserdem in Verbindung mit Schwefel, Chlor u. s. w. in verschiedenen Erzen (Silberglanz, Hornsilber, Fahlerze, Rothgüldenerze), sowie in kleinen Mengen in Bleiglanzen, diese letzteren liefern dann bei der hüttenmännischen Verarbeitung silberhältiges Blei (Werkblei), aus dem das Metall durch Glühen in Flammöfen unter Luftzutritt, wobei das Blei oxydiert wird, während das Silber intakt bleibt, gewonnen wird. (Treibarbeit).

Die Eigenschaft des Silbers sich in metallischem Quecksilber leicht zu lösen (sich mit Quecksilber zu amalgamieren) wird gleichfalls zur Gewinnung des Silbers verwendet (Amalgamationsprozess), das Silber-Amalgam wird dann durch Destillation zerlegt, wobei reines Silber in den Retorten zurückbleibt.

Beim hydrometallurgischen Prozesse wird das Silber in geeigneter Weise aus dem gerösteten Erzen in wässerige Lösung gebracht und aus diesen Lösungen durch Kupfer gefällt.

Das sogenannte reine Silber des Handels ist meist etwas kupferhältig und führt ausserdem häufig Spuren anderer Metalle. Um aus diesem Silber chemisch reines Silber herzustellen, löst man es in verdünnter Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung warm mit Salzsäure, wäscht das gefällte Chlorsilber und reduziert mit einem geeigneten Reduktionsmittel z. B. Hydroxylamin und Ammoniak. Man erhält das Silber in diesem Falle als graues, nicht glänzendes Pulver, das, wenn es geschmolzen wird, eine reinweisse Farbe und jenen Glanz annimmt, der dem Silber eigenthümlich ist. Silber ist im reinen Zustande ziemlich weich, weshalb es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Münzen u. s. w. niemals rein, sondern stets mit anderen Metallen (Kupfer, Gold) legiert verwendet wird.[1]

Es besitzt ein spez. Gewicht von 10,575, lässt sich zu dünnen Blättchen auswalzen und ausschlagen (Blattsilber) und zu Draht ziehen. Bei ca. 1040^0 C schmilzt das Silber, es lässt sich im Knallgasgebläse verflüchtigen, wobei es einen blauen Dampf giebt, welcher kondensiert werden kann (Destillation des Silbers). Das geschmolzene Silber absorbiert aus der Luft Sauerstoff und giebt denselben beim Erstarren unter Spritzen wieder ab.

Mit den Halogenen, sowie mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht. Durch successives Zufügen von Silbernitrat (42 g) zu einer aus Aetznatron (40 g), braunem Dextrin (40 g) und Wasser (2000 ccm) bestehenden Lösung erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche Silber im kolloidalen Zustande enthält (Carey Lea)[2], das aus dieser Lösung durch Zusetzen von gleichen Theilen verdünnter (3—7%) Schwefelsäure roth, durch Eisensulfat und Seignettesalz gelb, auf Zusatz von Alkali zu letzterem Fällungmittel aber blau gefällt wird. Lea bezeichnet diese Niederschläge als allotropische Modifikationen des Silbers.

Das Silber bildet zwei Reihen von Salzen, die Silbersubsalze und die normalen Silbersalze. Die letzteren Salze sind, wenn die Säure farblos war, ebenfalls farblos und meistens unlöslich oder schwer löslich.

Die löslichen Silbersalze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagentien: Chlorwasserstoffsäure fällt weisses käsiges Chlorsilber, welches am Lichte

---

[1]) Gebrauchsgegenstände enthalten gewöhnlich 75% Silber und 25% Kupfer, Münzen 90% Silber und 10% Kupfer. In Oesterreich sind gesetzlich 4 Nummern (1—4) von Silberlegierungen gültig, welche 95, 90, 80 und 75% Silber enthalten, was auf den daraus hergestellten Gegenständen durch ein eingepresstes Zeichen, die „Punze", ersichtlich gemacht ist.

[2]) Phil. Magaz., 2 [6] Bd. 32, S. 337.

violett wird und im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak-, Cyankalium- oder Natriumthiosulfatlösung ist.

Ammoniak bewirkt die Bildung eines braunen Niederschlages, der im Ueberschusse von Ammoniak löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelsilber, desgleichen Schwefelammonium. Reduktionsmittel z. B. Formaldehyd und Ammoniak, Eisenvitriollösung u. a. reduzieren metallisches Silber; ersteres reduziert es als Silberspiegel, welcher die Wände des Glasgefässes belegt, in dem die Reaktion vor sich geht.

Kaliumchromat giebt einen rothen Niederschlag. Jodkalium einen gelben. Cyankalium giebt eine weisse Fällung, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Durch zahlreiche Substanzen wird aus den Lösungen der Silbersalze das Metall gefällt. Phosphor fällt Metall neben wenig Phosphormetall. Molybdän und Wolfram reduzieren aus sauren oder aus alkalischen Silberlösungen das Silber quantitativ, desgleichen Zink, Cadmium, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Messing, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen und Silicium. Unterphosphorige und phosphorige Säure reduzieren in saurer und alkalischer, Uranoxydul- und Uranoxydsalze in alkalischer Lösung. Ferrosulfat fällt unvollständig, desgleichen Zinnchlorür und Kupferoxydul.[1]) Hydroxylamin und zahlreiche organische Körper reduzieren Silber aus den Lösungen seiner Salze (siehe Entwicklersubstanzen).

Die Silbersalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit ist bei manchen Silberverbindungen unter bestimmten Umständen eine so grosse, dass sie von keinem anderen lichtempfindlichen Präparate erreicht wird. Deshalb bilden die Silbersalze die Grundlage der meisten photographischen Negativ- und Positivprozesse.

Im Folgenden gebe ich einen kurzen Ueberblick über jene wichtigeren photographischen Verfahren, welche auf der Verwendung von Silbersalzen beruhen.

a) Negativprozesse.

1) Das Kollodionverfahren, auch kurz „nasses Verfahren" genannt. Zum Zwecke der Herstellung der lichtempfindlichen Platte wird bei diesem, heute fast nur mehr in den Ateliers der Reproduktionsphotographen benutzten Verfahren eine Auflösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol, das Rohkollodion (s. dieses) mit der Lösung der betreffenden Jodide und Bromide, der „Jodierung", vermischt.

Das so erhaltene „jodierte Kollodion" wird auf entsprechend gereinigte Glasplatten gegossen und erstarren gelassen. Dann wird die so vorbereitete Platte bei Ausschluss des Tageslichtes (in einem mit gelben Scheiben versehenem Raume: der Dunkelkammer) in eine Schale mit einer Silbernitratlösung in Berührung gebracht („gesilbert"). Es bildet sich durch Wechselwirkung in der Schichte Jod- und Bromsilber. Die

---

[1]) Siehe Fehling, Handwörterbuch der Chemie, VI. Bd., S. 709.

Platte wird nun in der Camera belichtet, wobei ein unsichtbares Lichtbild entsteht, welches in der Dunkelkammer mit einer Silber reduzierende Substanzen enthaltenden Flüssigkeit (in unserem Falle eine Eisenvitriollösung), dem „Entwickler", behandelt wird. Durch den Entwickler wird auf der Bildschichte aus der derselben vom Sensibilisieren her anhaftenden Silbernitratlösung Silber durch Reduktion abgeschieden, welches sich an den vom Lichte getroffenen Stellen ablagert, indem diese Stellen durch die Belichtung die Eigenschaft erhalten haben, im status nascendi befindliche Silberpartikelchen anzuziehen. Wir nennen diese Art der Hervorrufung des latenten Lichtbildes „Physikalische Entwicklung."

Bei der Belichtung findet nach H. W. Vogel,[1]) Abney, Reisig u. A. folgender Vorgang statt:

$$1)\quad 12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J$$

$$2)\quad 6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$

Es entsteht also an den vom Licht getroffenen Stellen Silbersubjodid und freies Jod, dieses wird durch das Silbernitrat sofort wieder in Jodsilber und jodsaures Silber umgesetzt. Das vorhandene Silbernitrat wirkt befördernd auf die Zersetzung, indem es das freiwerdende Jod wegschafft. Man nennt solche Stoffe, welche auf die Zersetzung der Silberhaloidverbindung durch das Licht fördernd wirken, ndem sie das freiwerdende Halogen fortschaffen „chemische Sensibilisatoren" (H. W. Vogel, a. a. O).

Nach dem Waschen der entwickelten Platten mit Wasser und Entfernen der unzersetzten Silberhalogenverbindungen mittels geeigneter Lösungsmittel (Cyankalium, Natriumthiosulfat), „Fixieren der Bilder", werden dieselben abgespült und getrocknet. Man hat nun ein sogenanntes Negativ, d. h. ein Bild, bei welchem die hellen vom Lichte getroffenen Stellen des Originales in der Durchsicht dunkel sind, während jene Stellen wo kein Licht war, die Schatten, durchsichtig, also umgekehrt wie beim Originale beleuchtet erscheinen.

Das Kollodionverfahren war früher allgemein geübt, heute wird es, hauptsächlich wegen der geringen Empfindlichkeit der Platten, wohl kaum noch zu Porträtaufnahmen verwendet, wohl aber sehr häufig zu Reproduktionen, wozu es sich wegen der Billigkeit, bei grosser Feinheit des Kornes, Klarheit und guter Deckung der Negative vorzüglich eignet.

2) Der Kollodionemulsionsprozess wird heute in allen grossen Reproduktionsanstalten zur Aufnahme von Gemälden verwendet. Bei diesem Verfahren bereitet man sich dadurch, dass man ein in Alkohol-Aether lösliches Bromsalz im Rohkollodion auflöst und nun partienweise die zur Fällung nothwendigen Mengen alkoholischer Silbernitratlösung zufügt, eine Flüssigkeit, welche das Bromsilber in sehr fein vertheiltem Zustande (suspendiert) enthält, eine sogenannte Emulsion; dieselbe wird nach dem Fällen mit Wasser, Waschen und Wiederauflösen in Alkohol-Aether, mit oder ohne Glycerinzusatz auf Platten gegossen, welche entweder feucht in der Camera exponiert werden oder (seltener) als „Trockenplatten" Verwendung finden.

---

[1]) H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie, I. Bd.

Diese Platten sind gewöhnlich an und für sich nicht viel empfindlicher, als jene des nassen Verfahrens, und werden mit Hülfe alkalischer Entwickler-Flüssigkeiten (z. B. alkalische Pyrogallol-, Hydrochinon-, Glycinlösungen, s. diese) entwickelt. Der Vorgang hierbei ist ein anderer als beim nassen Kollodionverfahren. Das bei der Belichtung entstandene Silbersubbromid wird durch den alkalischen Entwickler reduziert, wobei metallisches Silber ausgeschieden wird, aus dem das Bild besteht. Wir nennen eine solche Entwicklung eine „Chemische Entwicklung". Die vom Lichte nicht getroffenen und auch vom Entwickler nicht reduzierten Bromsilbertheilchen werden durch Behandeln mit Fixiernatronlösung entfernt (das Bild wird fixiert). Nachdem die Zersetzung des Bromsilbers durch die Wirkung des Lichtes analog wie beim nassen Kollodionverfahren unter Abscheidung von freiem Brom erfolgt, ist es klar, dass auch hier die Gegenwart von „chemischen Sensibilisatoren" günstig auf die Erhöhung der Empfindlichkeit der Platten wirken muss.

Durch Zusätze von gewissen Farbstoffen (optische Sensiblisatoren) zur Emulsion oder Baden der Platten in den Lösungen dieser Farbstoffe erhalten diese die Eigenschaft, für gewisse Strahlen (grün, gelb, roth) empfindlich zu werden, für welche gewöhnliche Bromsilberplatten nicht empfindlich oder nur wenig empfindlich sind, und man ist im Stande die verschiedenen Farben im richtigen Helligkeitswerthe zu photographieren (Orthochromatische Photographie).

3) Gelatineemulsionsverfahren: Dieses heute in der Moment-, Porträt- und Landschaftsphotographie fast allgemein angewendete Verfahren hat in Folge seiner grossen Vorzüge (hohe Empfindlichkeit der Platten, leichte Handhabung u. s. w.) das Kollodionverfahren zu obigen Zwecken vollkommen verdrängt. Das Wesen des Verfahrens besteht in Folgendem: Man bereitet durch Versetzen einer bromidhältigen Gelatinelösung mit entsprechenden Mengen von in Wasser gelöstem Silbernitrat eine Emulsion, welche erstarren gelassen, gewaschen und wieder geschmolzen wird, sodass sie ausser Gelatine nur Bromsilber enthält, giesst diese Emulsion auf Glassplatten, Celloidinfolien (Films) oder sonst eine geeignete Unterlage und lässt sie erstarren und trocknen.

Zur Entwicklung dienen ausser dem Ederschen Eisenoxalatentwickler noch alkalische Lösungen gewisser organischer Verbindungen (Pyrogallol, Hydrochinon, Metol, Glycin u. a.). Die Entwicklung ist ebenfalls eine chemische (siehe S. 105).

Ebenso wie Bromsilber, werden Chlor- und Jodsilber zur Herstellung von Gelatineemulsionstrockenplatten für bestimmte Zwecke verwendet.

b) Positivprozesse.

1) Direkte Kopierprozesse. Solche Prozesse sind das Albuminverfahren, das Verfahren mit Salzpapier, ferner die Verfahren mit den modernen Auskopier-Emulsionspapieren u. A.

Beim Albuminprozesse wird Rohpapier mit einer dünnen Schichte chlorammoniumhältigen Albumin überzogen und vor dem Gebrauche

durch Schwimmenlassen auf einer 10%igen Silbernitratlösung „sensibilisiert“, getrocknet und unter einem Negative belichtet.

Salzpapier stellt man durch „Salzen“ und darauffolgendes „Silbern“ von (vorpräpariertem) Rohpapier her. Die modernen Emulsionspapiere für den Auskopierprozess sind Kopierpapiere, deren lichtempfindliche Schichte aus Chlorsilber-Gelatine (Aristopapier) oder Kollodionemulsionen (Celloidinpapier) besteht. In allen Fällen aber enthält die betreffende Bildschicht einen Ueberschuss an Silbernitrat, während die für die Entwicklung bestimmten Papiere keinen solchen enthalten.

Die Belichtung erfolgt bei allen diesen Papieren in der Art, dass dieselben unter einem Negative in geeigneten Vorrichtungen (Kopierrahmen) der Einwirkung des Lichtes so lange ausgesetzt werden, bis ein kräftiges Bild erscheint, welches bezüglich Vertheilung von Licht und Schatten dem Originale entspricht (positives Bild).

Für den Auskopierprozess bestimmte Papiere lassen sich mit geeigneten (sauren) Entwicklern hervorrufen; dieser Prozess ist als eine Kombination der chemischen mit der physikalischen Entwicklung aufzufassen.

Der Auskopierprozess wird auch zur Herstellung von Kopien auf Holz für die Zwecke des Xylographen angewendet (Photoxylographie).

Positive Kopien mittels Entwicklung. Zur Herstellung solcher Kopien werden Chlor- und Bromsilberemulsionspapiere verwendet, welche in der beim Negativprozesse geschilderten Art behandelt werden, nur mit dem Unterschiede, dass man die Belichtung unter Benutzung eines Negatives vornimmt, das Resultat also ein Positiv ist.

Man kann auch auf Glasplatten, welche mit den betreffenden Emulsionen überzogen sind, in derselben Weise Positivbilder erhalten (Diapositive); dieselben werden zur Herstellung von Stereoskopbildern, Fensterbildern u. s. w verwendet.

2) Indirekte Kopierprozesse. Ausser den bisher angeführten Verfahren kommen noch diejenigen in Betracht, bei denen das Silber nicht direkt vom Lichte reduziert wird, sondern bei denen andere Metallsalze z. B. Eisensalze, diese Reduktion vermitteln; so zersetzen sich Lösungen organischer Eisenoxydsalze, sowie jene von Uranylsalzen im Lichte unter Bildung der entsprechenden Ferro- respektive Uranosalze. Ist gleichzeitig ein Silbersalz zugegen, so wird dasselbe unter gewissen Verhältnissen reduziert und es entsteht ein Silberbild. (Kallitypie, Similiplatinprozess, Woodlytypie u. s. w.)

Im Negativprozesse spielen Jod- und Bromsilber, im Positivprozesse dagegen Chlorsilber und gewisse organische Silberverbindungen eine Hauptrolle. Die Ferrotypie ist ein Positivprozess, welcher darauf beruht, dass man durch Anwendung von geeigneten Entwicklern auf schwarzlackierten Eisenplatten welche mit Jodsilberkollodion oder mit Bromsilbergelatineemulsion überzogen sind und in der Camera belichtet wurden, einen weissen Silberniederschlag hervorbringt oder das schwarze Silberbild durch geeignete Mittel in ein weisses Bild umwandelt. (An-

wendung von Quecksilbersalzen), sodass sich das Negativ dem Auge als Positiv präsentiert.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Silbersuboxyd (Silberoxydul) Ag_4O, MG. = 446,8. Guntz[1]) giebt an, dass durch Einwirkung von Wasserdampf auf das Sulfür Ag_4S die Verbindung Ag_4O entsteht. Die von anderen Forschern aus Silbercitrat und anderen Silbersalzen durch Reduktion erhaltenen Produkte, welche für Ag_4O gehalten wurden, haben sich als Gemenge von Silber und Silberoxyd erwiesen.[2])

Silberoxyd Ag_2O, MG. = 231,4, ist ein schwarzes Pulver, welches in Form eines graubraunen Niederschlages erhalten wird, wenn man eine Silbernitratlösung mit Alkalilauge, Baryt- oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, den Niederschlag abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Es ist in der Wärme nicht sehr beständig, sondern zerfällt bei mässig hoher Temperatur (250° C.) in Sauerstoff und Silber. Im Lichte (sowohl im weissen als im violetten) wird es verändert, indem Superoxyd AgO_2 gebildet wird; bei Gegenwart von organischen Substanzen mengt sich Metall bei (Hunt, H. W. Vogel).

Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit Ammoniak behandelt, oder eine ammoniakalische Silberlösung mit Kalilauge versetzt, entsteht ein sehr explosiver Körper: Berthollet's Knallsilber.

Das Silberoxyd ist eine starke Base, es zieht feucht Kohlensäure aus der Luft an. Aus Salzlösungen fällt es die Oxyde der betreffenden Metalle (Cr, Zn, Bi, Co, Cu, Hg) vollständig. Die Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden zersetzt; in Wasser vertheilt setzt es sich mit Chlor in Silberchlorid, Chlorat, Hypochlorit und unterchlorige Säure um (Star), mit Jod zu Jodid und Jodat. Gold- und Platinchloridlösungen werden unter vollständiger Fällung der Metalle zersetzt.

Silberdioxyd (Silbersuperoxyd) Ag_2O_2, MG. = 247,4, entsteht, wenn Silberpulver der Einwirkung von Ozon ausgesetzt wird; nach Berthelot bildet es sich bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silber oder Silberoxyd.

Es ist ein grauschwarzes Pulver, welches sich in kalter Salpetersäure zu einer tief braunen Flüssigkeit löst. Beim Erwärmen giebt diese Lösung Sauerstoff ab. Mit Salzsäure entsteht Chlor, mit Ammoniak wird Stickstoff frei, indem sich eine farblose Lösung von Silberoxyd bildet.

Silbersubsalze.

Die Silbersubsalze spielen eine wichtige Rolle in der Photographie; ihr Vorhandensein wurde früher zur Erklärung einer Reihe von Reaktionen, welche bei photographischen Verfahren auftreten, angenommen.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 112, S. 861.

[2]) Fehling, Handwörterbuch d. Chemie Bd. 6, S. 707. Graham-Otto, Handbuch d. Chemie 1889. IV. Bd., II. Abthlg. S. 1772.

Die Existenz der Silbersubsalze wurde aber erst vor wenigen Jahren durch Guntz wirklich sichergestellt, welchem es gelang, durch Elektrolyse von Silberfluorid unter Anwendung von Silberelektroden reines Silberfluorür $Ag_2 Fl$ als gelbes krystallisches Pulver darzustellen. Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff oder von Phosphortrichlorid auf diese Verbindung wird das Silbersubchlorid (Silberchlorür) als violettschwarzes Pulver erhalten.

Das Silbersubchlorid $Ag_2 Cl$, MG. = 250,8, spaltet sich beim Erhitzen in Silberchlorid und metallisches Silber:

$$Ag_2 Cl = Ag + Ag Cl.$$

Bei Behandlung mit Cyankalium oder Fixiernatron liefert es metallisches Silber neben Cyansilber, resp. Silberthiosulfat. Dies ist die Ursache, weshalb Photographien in natürlichen Farben, nach den älteren Methoden hergestellt, nicht fixierbar sind. Man erhält Silberchlorür auch, wenn man Chlorsilber dem Lichte aussetzt; dabei wird Chlor frei und es tritt unter Violettfärbung der Masse die Bildung von Silbersubchlorid (von Carey Lea auch „Silberphotochlorid“ genannt) ein. Bei diesen Prozessen wird das vorhandene Silberchlorid nur zum Theil in Subchlorid übergeführt. Carey Lea[1]) nimmt an, dass in stark dunkelgefärbten Chlorsilberschichten auf 20 Molekule Silberchlorid nicht mehr als ein Molekul Silbersubchlorid vorhanden ist. Die so erhaltenen Schichten von Chlorsilber und Silbersubchlorid sind farbenempfindlich, d. h. wenn man eine solche Schichte unter farbigen Gläsern oder mittels des Spektrums belichtet, entstehen Farben, die jenen entsprechen, welche auf die Schichten eingewirkt haben.

Wenn man eine Kupferplatte, welche mit Silber plattiert ist, oder eine reine Silberplatte in Salzsäure taucht und zur positiven Elektrode eines galvanischen Stromes macht, so wird dieselbe sich in Folge Bildung von Silbersubchlorid an der Oberfläche schwarzgrau bis grauviolett färben. Dasselbe Resultat erzielt man durch Baden der Platten in Kupferchlorid- resp. Eisenchloridlösungen, wobei Silbersubchlorid und Kupfer- resp. Eisenchlorür entstehen.

Wenn man zwei solche mit einer Schichte von Silbersubchlorid überzogene Silberplatten in 2 %ige Schwefelsäure bringt und die durch die Säure voneinander getrennten Platten mittels eines Drahtes mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, so wird man bemerken, dass sobald Licht auf die eine Platte fällt, die Nadel des Galvanometers einen Ausschlag giebt, der um so grösser ist, je stärker die Lichtquelle war. Es ist also unter dem Einflusse des Lichtes ein elektrischer Strom entstanden. E. Becquerel[2]) benutzte diese Thatsache zur Konstruktion seines elektrischen Photometers.

Mit Silbersubchlorid bedeckte Silberplatten wurden weiter von Becquerel und von Niepce zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben verwendet.[3]) Chlorsilberpapier, durch Schwimmenlassen

---

[1]) Photogr. Corresp. 1887, S. 289.

[2]) „La Lumière, ses causes et ses effets“. Bd. II, S. 121.

[3]) Siehe Eders Handb. d. Photographie. I. Bd., I. Hälfte, 1891. S. 146.

des Rohpapieres auf einer Kochsalzlösung und nach erfolgtem Trocknen auf einer Silbernitratlösung dargestellt, oder Chlorsilbergelatine-(Aristo-), sowie Celloidinpapier giebt ebenfalls, wenn selbiges vorher im Lichte anlaufen gelassen wurde, die Farben mehr oder weniger deutlich wieder (Verfahren von Poitevin, Kopp, Veress u. A.).[1]

Silbersubbromid (Silberbromür) Ag_2Br, MG. = 295,2 ist grünschwarz und entsteht bei der Belichtung von Silberbromid: $2 AgBr = Ag_2Br + Br$. Es spielt bei den photographischen Entwicklungs-Prozessen mit Bromsilber eine Rolle.

Silbersubjodid (Silberjodür) Ag_2J, MG. = 341,9, kann gleichfalls aus Silbersubfluorid durch Einwirkung von Schwefeljodür oder durch Überleiten von Jodwasserstoff dargestellt werden. Lässt man Schwefelwasserstoff auf das Silbersubjodid einwirken, so entsteht Silbersubsulfid Ag_4S; erhitzt man das Silbersubsulfid auf 160°, während Wasserdampf darüber geleitet wird, so entsteht Silbersuboxyd. Guntz (a. a. O.).

Normale Silbersalze.

Silbernitrat (salpetersaures Silber, Silbersalpeter, Höllenstein, Lapis infernalis) $AgNO_3$, MG. = 169,7 (170). Wenn man ein Stück reines Silber in Salpetersäure bringt, so wird dasselbe insbesondere beim Erwärmen rasch unter Entwicklung von braunen Dämpfen gelöst. Die Lösung giebt nach dem Abdampfen zur Trockene und Auflösen in wenig warmen Wasser beim Stehen tafelförmige, farblose Krystalle von Silbernitrat. (10 Thl. Silber entsprechen 15 Thl. Silbernitrat.) Gewöhnlich wird das Silbernitrat aus kupferhaltigem Silber hergestellt, da das Silber des Handels (Münzen, Gebrauchs-Silbergegenstände), wie bereits erwähnt wurde, kupferhältig ist. Um aus solchem Silber reines Silbernitrat herzustellen, kann man wie folgend verfahren. Man löst das Material in mässig starker Salpetersäure bis zur völligen Sättigung derselben auf und fällt aus einem Theile das Silber und Kupfer mit Kalilauge, wäscht es aus und digeriert es mit dem übrigen Antheile der Lösung, wodurch Kupferoxyd gefällt wird und eine farblose Lösung resultiert. Das silberhältige Kupferoxyd wird für sich durch Lösen in Salzsäure, Abfiltrieren des Kupferchlorides und Reduzieren des Chlorsilbers weiter verarbeitet, während die farblose Lösung von Silbernitrat zum Krystallisieren gebracht wird.

Ein anderes sehr gute Resultate lieferndes Verfahren zur Trennung des Kupfernitrats von Silbernitrat bei der Verarbeitung kupferhältigen Silbers auf Silbernitrat ist folgendes: Die Lösung des Rohsilbers in Salpetersäure wird nach Abscheidung etwa vorhandenen Goldes eingedampft, bis möglichst viel $AgNO_3$ auskrystallisiert und die dunkelblaue kupferhältige Mutterlauge hierauf zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird pulverisiert und mit HNO_3 (D = 1,42) ausgezogen. Die Säure löst alles Kupfernitrat und lässt reinweisses $AgNO_3$ zurück; es wird nur sehr wenig $AgNO_3$ gelöst, welches durch Fällen als Chlor-

[1]) Siehe E. Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Verlag von Wilh. Knapp, Halle a. S.

silber gewonnen werden kann, und das Verfahren arbeitet sehr sparsam. (J. E. Warden.[1]) Wenn man kupferhältiges Silbernitrat schmilzt, so wird das Kupfernitrat in Kupferoxyd umgewandelt, während das Silbernitrat fast unzersetzt bleibt; man kann das letztere durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren und Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation leicht gewinnen.

Das krystallisierte Silbernitrat hat ein spez. Gewicht von 4,328; es schmilzt bei 198° C. (nach Ph. Carnelley bei 224° C.). Es wird sowohl krystallisiert, als auch im geschmolzenen Zustande (in Stangenformen gegossen als Lapis infernalis, Höllenstein) in den Handel gebracht. Für photographische Zwecke ist das krystallisierte Salz vorzuziehen, da das geschmolzene Silbernitrit enthält und nicht selten mit Salpeter versetzt wird.

Im reinen Zustande ändert sich Silbernitrat am Lichte nicht, wohl aber tritt Zersetzung bei Gegenwart von organischen Substanzen (Staub, Papier u. dgl.) ein, wobei es schwarz wird.[2])

Es ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich (1 Thl. des Salzes erfordert 0,8 Thl. Wasser zur Lösung, während 26,3 Thl. 95%igen Alkohols bei 15° C. und 5,4 Thl. bei 75° C. zur Lösung von 1 Thl. des Salzes erforderlich sind, Eder); die Lösung schmeckt herbe metallisch und ätzt die Haut, weshalb das Silbernitrat als kaustisches Mittel in der Chirurgie Verwendung findet. Aus dem spezifischen Gewichte der Silberlösungen kann man, wenn dieselben keinerlei fremde Bestandtheile enthalten, den Gehalt an Silbernitrat leicht ermitteln, wozu folgende Tabelle dient.[3])

100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung
5	1,041	15	1,125
6	1,050	18	1,150
7	1,058	20	1,160
8	1,064	25	1,206
10	1,080	30	1,251
12	1,100	35	1,296

Das käufliche Silbernitrat enthält zuweilen Verunreinigungen von Blei, Kupfer, salpetriger Säure u. a.; auch kommen absichtliche Verfälschungen mit Salpeter vor.

Zum Nachweise derselben fällt man eine in Wasser gelöste Probe des Salzes mit reiner überschüssiger Salzsäure, filtriert die fast zum Kochen erhitzte Flüssigkeit ab, und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockene ein. Reines Silbernitrat darf keinen Rückstand hinterlassen. Ist ein solcher vorhanden, so versetzt man denselben mit einigen Tropfen

---

[1]) Pharm. Journ. and Transactions 1897. S. 61.

[2]) Silberflecke, welche auf Gelatine-Negativen durch Silbernitrat entstanden sind, können nach Robertson dadurch entfernt werden, dass man die ablackierten Bilder mit einer Lösung von Rhodanammonium (1 Thl.) in Wasser (16 Thl.), welches man mit 1 Thl. verdünnter Salpetersäure (1 : 16) vermischt, übergiesst, nach dem Härten mit Chromalaunlösung wäscht und trocknen lässt.

[3]) In den grösseren Reproduktionsateliers werden zur Ermittelung des Gehaltes des Negativsilberbades an Silbernitrat eigene Aräometer (Argentometer) gebraucht, welche direkt Prozente Silbernitrat angeben.

verdünnter Schwefelsäure und etwas Wasser. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so deutet dies auf die Anwesenheit von Blei. Man filtriert ab, wäscht mit etwas schwefelsäurehältigem Wasser aus, und befeuchtet den Rückstand mit Schwefelammonium. (Bei Anwesenheit von Blei entsteht eine schwarze Färbung.) Das Filtrat wird eingedampft und mit überschüssigem Ammoniak versetzt: eine Blaufärbung lässt auf Kupfer schliessen.

Eine Probe des fraglichen Silbernitrates wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Jodkalium gefällt, das Filtrat mit etwas Schwefelsäure angesäuert und Stärkekleister (1 %ig) zugegeben. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt Blaufärbung ein. Zum Nachweise von Salpeter wird das Salz geschmolzen und so lange geglüht (im Porzellantiegel), bis es völlig zersetzt ist. Der Rückstand reagiert, wenn Salpeter zugegen war, alkalisch.

Silbernitrat ist das wichtigste Silbersalz und bildet den Ausgangspunkt bei der Herstellung anderer Silbersalze, welche phototographische Verwendung finden. Bei Durchführung von photographischen Arbeiten ist es häufig wünschenswerth und zeitsparend die äquivalenten Mengen der verschiedenen gebräuchlichen Chloride, Bromide und Jodide schnell ermitteln zu können, welche zur Umsetzung eines bestimmten Qantums Silbernitrat in Chlor-, Brom- oder Jodsilber erforderlich sind; zu diesem Zweck dienen die folgenden Tabellen [1]):

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Chlorverbindungen.

Silber-nitrat	Chlor-ammo-nium	Chlor-kalium	Chlor-natrium	Chlor-lithium	Chlor-cadmium	Chlorzink
1	0,315	0,439	0,344	0,250	0,538	0,400
3,177	1	1,394	1,093	0,794	1,710	1,271
2,278	0,717	1	0,784	0,569	1,226	0,911
2,906	0,914	1,275	1	0,726	1,564	1,162
4,000	1,258	1,755	1,376	1	2,153	1,600
1,858	0,585	0,815	0,639	0,464	1	0,743
2,500	0,787	1,097	0,861	0,625	1,345	1

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Bromverbindungen.

Silber-nitrat	Brom-ammo-nium	Brom-kalium	Brom-natrium	Brom-lithium	Brom-cadmium	Bromzink
1	0,576	0,701	0,606	0,511	0,800	0,662
1,835	1	1,215	1,051	0,887	1,388	1,148
1,427	0,822	1	0,864	0,730	1,142	0,944
1,650	0,951	1,156	1	0,844	1,320	1,092
1,954	1,126	1,369	1,184	1	1,563	1,305
1,250	0,720	0,876	0,757	0,639	1	0,827
1,511	0,871	1,058	0,915	0,773	1,208	1

[1]) Eder, Recepte und Tabellen IV. Aufl. 1896, Verl. v. W. Knapp in Halle a. S.

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Jodverbindungen.

Silber-nitrat	Jod-ammo-nium	Jod-kalium	Jod-natrium	Jod-lithium	Jod-cadmium	Jodzink
1	0,853	0,971	0,882	0,788	1,076	0,935
1,172	1	1,145	1,034	0,924	1,262	1,100
1,023	0,873	1	0,903	0,807	1,101	0,960
1,133	0,966	1,107	1	0,893	1,220	1,063
1,268	1,082	1,239	1,119	1	1,365	1,190
0,929	0,792	0,907	0,819	0,732	1	0,871
1,065	0,909	1,041	0,943	0,840	1,147	1

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Silberverbindungen.

Silber	Salpeters. Silber	Chlor-silber	Jod-silber	Brom-silber	Cyan-silber	Schwefel-silber
1	1,574	1,328	2,176	1,740	1,240	1,148
0,635	1	0,844	1,382	1,106	0,782	0,729
0,752	1,185	1	1,637	1,310	0,934	0,864
0,459	0,723	0,610	1	0,800	0,570	0,528
0,574	0,904	0,763	1,250	1	0,713	0,669
0,806	1,269	1,063	1,753	1,403	1	0,926
0,871	1,371	1,157	1,813	1,516	1,080	1

Silberbäder.

Lösungen von Silbernitrat in Wasser werden zum Silbern von kollodionierten Platten im Negativprozesse sowie von Papieren (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier) im Positivprozesse verwendet.

Zur Herstellung eines Negativsilberbades werden 100 g Silber in 1 Liter destillierten Wassers gelöst und vor dem Gebrauche mit 25 ccm 1 %iger Jodkaliumlösung versetzt. Sollten schleierige Negative erhalten werden, so fügt man zu diesem Silberbade einige Tropfen verdünnte Salpetersäure, bis der Fehler behoben ist. Gebrauchte Bäder werden, wenn nöthig, durch Silbernitratlösung (1 : 10) ohne Jodkaliumzusatz ergänzt, da sich ohnedies Jodsilber beim Silbern der Platten in dem Negativbade löst. Das Silberbad soll eine Temperatur von 18 bis 20° C. haben; im Sommer empfiehlt es sich daher, es an heissen Tagen abzukühlen. Für grosse Plattenformate kann das Bad verdünnter (1 : 12) verwendet werden. Stark jodierte Kollodien erfordern stärkere Silberbäder; wenn die Silberbäder stark erschöpft sind, treten marmorartige Flecken in der Bildschicht auf, dieselben verschwinden, wenn man dem Silberbad die fehlende Menge von festem Silbernitrat, welche dessen Silbergehalt auf 10% bringt, zufügt.

Beim Gebrauche des Silberbades wird demselben nicht nur Silber, welches zur Bildung von Silberhalogen in der Schichte verbraucht wird, entzogen, sondern es gelangen ausser Alkohol und Aether verschiedene

Nitrate, welche bei dem Umsetzungsprozess entstehen, und Jodsilber, das gelöst wird, in das Negativbad. Das jodierte Kollodion wird mit der Zeit braun, es enthält stets freies Jod, welches auf das Silbernitrat des Bades unter Bildung von Jodsilber und Abscheidung von Salpetersäure einwirkt. Nun ist ein gewisser Gehalt an Salpetersäure günstig, indem derselbe die Klarheit der Negative fördert, viel freie Salpetersäure wirkt aber im Silberbade schädlich, indem die Negative dünn und schleierig ausfallen. Man kann in diesem Falle durch Neutralisieren des Bades mit Soda und Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure Abhilfe schaffen. Eine alkalische Reaktion des Silberbades ist zu vermeiden, da mit solchen Bädern stets schleierige Negative erhalten werden.

Der Alkohol, welcher in das Silberbad beim Silbern der Platten gelangt, wird zum Theile zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert; insbesondere der erstere kann störend wirken, indem er ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt und daher zur Schleierbildung Veranlassung geben kann. Man kann in diesem Falle den Fehler dadurch beheben, dass man das Silberbad in einer flachen Porzellanschale auf ein Drittel seines Volumens eindampft und durch entsprechenden Wasserzusatz wieder auf den normalen Silbergehalt bringt oder indem man es in der unten angegebenen Weise mit Kaliumhypermanganatlösung behandelt.

Ein Ueberschuss von Jodsilber im Negativsilberbade bewirkt das Entstehen von zahlreichen kleinen Sternchen oder von gelben Flecken. Das beste Mittel, diesem Uebelstande abzuhelfen, besteht darin, dass man das Bad aufs doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, wodurch der Jodsilberüberschuss gefällt wird. Man filtriert und setzt soviel Silbernitrat zu, als nöthig ist, das Negativsilberbad wieder auf einen Gehalt von 10 Prozent zu bringen.

Die Gegenwart von grösseren Mengen von organischen Substanzen kann ebenfalls Ursache sein, dass die Negative schleierig und flau werden und die Empfindlichkeit der Platten herabgedrückt wird. Ein gutes Mittel, solche Bäder wieder herzustellen, ist das längere Belichten derselben im direkten Sonnenlichte. Dabei werden die vorhandenen organischen Substanzen, welche sowohl durch das Kollodion der Platten als durch Staub u. s. w. in das Silberbad gelangt sein können, zum Theil zerstört, zum Theil in Verbindung mit dem reduzierten Silber niedergeschlagen. Zusätze von Cyankaliumlösung (1 : 50) bis eine deutliche Trübung entsteht oder von Chlornatrium oder Citronensäure vor dem Belichten oder „Sonnen“, wie es der Praktiker nennt, wirken vortheilhaft. Auch durch Zusatz von Kaliumhypermanganatlösung (1 : 100) welche Salpetersäure enthält (1 %) lassen sich die organischen Substanzen aus dem Bade entfernen. Man giebt so lange tropfenweise von dieser Lösung zum Silberbade bis die Färbung schwach röthlich bleibt, dann filtriert man die Flüssigkeit und kann dieselbe wieder verwenden. Bei Bädern welche bereits verhältnissmässig sehr grosse Mengen von organischen Substanzen enthalten, ist es am besten dieselben zur Trockene einzudampfen, den Rückstand bis zum Schmelzen zu erhitzen, dann in Wasser zu lösen, zu filtrieren und auf die richtige Konzentration zu bringen.

Praktischen Versuchen zu Folge entziehen je 100 qcm Plattenoberfläche dem Bade 0,58 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) und 0,013 bis 0,020 g Silber als Jod- oder Bromsilber. Man kann dadurch, dass man eine Vormerkung über die in dem Bade gesilberten Platten führt, und dessen Volumen berücksichtigt, sich über den Grad der Ausnutzung des Bades stets informieren und durch zeitweiliges Ergänzen des verbrauchten Silbernitrates das Bad stets in der richtigen Stärke erhalten.

Das Positiv-Silberbad welches zum Sensibilisieren von Albumin-, Salz- oder ähnlichen Kopierpapieren benutzt wird, besteht aus 10—12 Thl. Silbernitrat in 100 Thl. Wasser gelöst; es wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet, und soll eine neutrale oder schwachsaure Reaktion zeigen.

Reagiert das Bad sauer, so empfiehlt es sich von einer 10%igen Lösung von Natriumcarbonat oder Natriumdicarbonat tropfenweise so viel zuzugeben, bis ein flockiger Niederschlag von Silbercarbonat entsteht, welchen man in der Flasche, in der das Bad aufbewahrt wird, lässt. (Monckhoven). Er wirkt neutralisierend auf die von saurem Albumin eventuell ins Bad gelangende Säure, verhindert das „Rothwerden" durch die in das Bad kommenden organischen Bestandtheile des Papieres (Eder) und begünstigt das Entstehen von warmen Purpurtönen.

Der Ersatz des verbrauchten Silbernitrates im Positivbade geschieht am besten in der Weise, dass man dasselbe nach jedem 6. Bogen verstärkt (per Bogen 2 g $AgNO_3$ in 10 ccm H_2O gelöst). Bei längerem Gebrauche reichert sich die Menge der durch Doppelumsetzung entstandenen fremden Nitrate immer mehr an.

Eine Regenerierung des Silberbades kann, wenn dasselbe bereits allzuviel fremde Nitrate enthalten sollte, in der Weise vorgenommen werden, dass man das vorhandene Silbernitrat mit Natriumcarbonat fällt, den entstandenen Niederschlag von Silbercarbonat nach dem Auswaschen in der nöthigen Menge Salpetersäure löst und mit Wasser so lange verdünnt, bis der Gehalt von 10% Silbernitrat erreicht ist. Man stumpft nun die etwa vorhandene geringe Menge freier Säure durch Zusatz von kohlensaurem Natron oder besser Silbercarbonat ab und kann das Bad sofort wieder in Verwendung bringen.

Manchmal wird das Positivsilberbad braun in Folge Abgabe von organischen Substanzen von Seite des Papieres, was bei Verwendung einiger Papiersorten schon nach wenigen Tagen eintritt (H. W. Vogel). In diesem Falle setzt man dem Bade auf 1 Liter 10—20 g Kaolin zu, schüttelt es gut und stellt es für einige Stunden hin, worauf es filtriert wird. [1])

Es wurden verschiedene Zusätze zum Silberbade empfohlen, die Wirkung dieser Zusätze ist entweder darauf berechnet, das Papier haltbarer zu machen oder an Silbernitrat zu sparen. Säuren wirken im ersteren Sinne, sie erhöhen die Haltbarkeit aber zumeist auf Kosten des Tonungsvermögens der gesilberten Papiere in Goldbädern in welchen die-

---

[1]) Aehnlich wie Kaolin wirkt Spodium; auch durch Erzeugen eines Niederschlages (Zusatz von Na_2CO_3- oder $NaCl$-Lösung in kleiner Menge) kann die Braunfärbung behoben werden, indem diese Niederschläge die organischen Substanzen einschliessen und mechanisch zu Boden reissen.

selben dann schwerer tonen. Auch lassen sich schwach ankopierte Bilder auf in sauren Bädern sensibilisiertem Salzpapiere oder Harzpapiere, schlecht mit dem hierfür gebräuchlichen Entwickler entwickeln (Valenta). Man verwendet, um die Papiere haltbar zu machen, meist Zusätze von Citronen- oder Weinsäure. Aus dem oben angegebenen Grunde eignen sich solche citronensäurehaltende Bäder weniger für Auskopierpapiere, welche nur im Goldtonbade getont werden sollen, wie z. B. das gewöhnliche Albuminpapier. Dagegen sind citronensäurehältige Silberbäder namentlich für Harz- und Albuminmattpapier, welche direkt auskopiert und im sauren Platintonbade oder in kombinierten Gold- und Platintonbädern getont werden sollen, gut geeignet.[1])

Silberbad nach Ost: Wasser 12 Thle., Silbernitrat 1 Thl., Citronensäure 1 Thl., Alkohol 1 Thl., vor dem Gebrauche ist dasselbe zu filtrieren.

Für die oben erwähnten Mattpapiere, welche platingetont werden sollen, empfiehlt sich folgendes Silberbad:

Wasser	100	Thl.
Slibernitrat . . .	12	„
Citronensäure . .	8	„

welches im filtrierten Zustande mit einer Schwimmdauer von 2 bis höchstens 3 Minuten verwendet wird. Die damit gesilberten und getrockneten Papier halten sich wochenlang weiss und kann deren Haltbarkeit noch dadurch gesteigert werden, dass man das Rohpapier vor dem Auftragen der Salzmasse mit einer 2 %igen Citronensäurelösung überstreicht.

Gewisse Nitrate z. B. Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat (siehe S. 69) u. A. wirken günstig auf die Haltbarkeit und bewirken, dass man Bäder mit einem bedeutend geringeren Silbergehalt verwenden kann, ohne dass die Albuminschichte bei Albuminpapieren gelöst wird (sparsame Silberbäder). Da jedoch diese Zusätze auch das Tonungsvermögen der Albuminpapierkopien herabsetzen, ist man von deren Gebrauch wieder abgekommen.

In sehr trockenen Klimaten sind Zusätze von hygroskopischen Substanzen[2]) zum Silberbade angezeigt, um dem Papiere den zur Herstellung brillanter Kopien nöthigen Grad von Feuchtigkeit zu ertheilen.

Prüfung der Silberbäder.

Die einfachste Methode der Prüfung, wie selbe in den Ateliers der Photographen häufig angewendet wird, ist jene der Dichtebestimmung mittels eines sogenannten „Argentometers". Es ist dies ein kleines Aräometer, welches den Gehalt einer reinen Silbernitratlösung an Silbernitrat direkt angiebt. Bei gebrauchten Positivbädern ist die Probe weit genauer als bei eben solchen Negativsilberbädern (J. Hughes), obwohl sie, wenn die Bäder längere Zeit in Verwendung waren, überhaupt keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen kann. Für die Zwecke der Praxis ist übrigens die Genauigkeit der Angaben in vielen Fällen eine genügende, da in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1—2 %

[1]) Eder, Handb. d. Photogr., H. 12, 1898. S. 110.
[2]) Glycerin, Zucker.

nicht sehr in Betracht kommt; es empfiehlt sich bei alten Bädern anstatt auf 1 : 10 auf eine Aräometeranzeige von 1 : 9 zu bringen, wodurch man den etwaigen Anzeigefehler ziemlich ausgleicht.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes solcher Bäder sind ausschliesslich nur die chemischen Methoden geeignet. Ein solches von H. W. Vogel angegebenes Verfahren, welches sehr gute Resultate giebt und einfach in der Ausführung ist, besteht in einer Titrierung mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister als Indikator. Die Methode erfordert zur Durchführung eine Jodkaliumlösung, welche in 1023,4 ccm genau 10 g Jodkalium enthält. Von dieser Lösung fällen 100 ccm genau 1 g Silbernitrat, sodass, wenn man ein Kubikcentimeter Silberlösung zur Probe verwendet, jedes verbrauchte Kubikcentimeter Jodkaliumlösung einem Prozent Silbernitrat entspricht, ferner eine 3 %ige Lösung von Kaliumnitrit in Wasser und einen 1 %igen Stärkekleister. Das Abmessen der zu titrierenden Silberlösung geschieht am einfachsten mit einer Vollpipette, (Fig. 3), welche bis zur Marke einem ccm entspricht. Aus derselben lässt man die Silberlösung in einen kleinen Glaskolben laufen und fügt einen Tropfen Salpetersäure, 3 Tropfen der Kaliumnitritlösung und 10—14 Tropfen Stärkekleister zu.

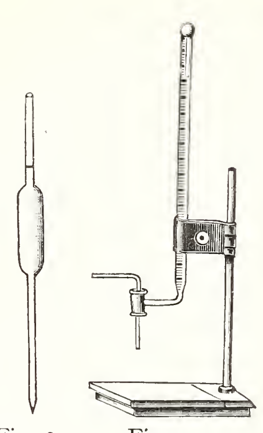


Fig. 3 Fig. 4

Die Jodkaliumlösung wird in eine geeignete Bürette (Fig. 4) welche in ganze und fünftel ccm getheilt ist gefüllt, auf den Theilstrich 0 durch Ablaufenlassen eingestellt und nur in kleinen Mengen durch Drehen des Gashahnes zur Silberlösung fliessen gelassen, während man diese schwenkt. Ist alles Silber als Jodsilber gefällt worden, so wirkt die freie salpetrige Säure auf einen weiteren Jodkaliumzusatz, es wird Jod frei, welches die Stärke blau färbt. Sobald also die Flüssigkeit bei Zusatz eines Tropfens Jodkaliumlösung blau gefärbt wird, liest man ab; die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Jodkaliumlösung entspricht genau dem Prozentgehalt der geprüften Silberlösung an Silbernitrat.

Diese Probe ist für die Prüfung der Silberbäder in allen Fällen ausreichend, da Kupfer, Quecksilber und Fixiernatron, welche die Richtigkeit der Angaben beeinträchtigen würden, gewöhnlich in Silberbädern nicht vorkommen.

Eine Methode von allgemeiner Verwendbarkeit wurde von Volhard[1]) angegeben. Man löst 6 g Rhodanammonium in 1 Liter Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 10 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 10 ccm Silberlösung und setzt 1 ccm einer Lösung von 5 Thln. Ferrisulfat in 100 Thln. Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodanammonium tief roth; ist aber Silbersalz zugegegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man lässt nun

[1]) Dingler, Polyt. Journ. 1875.

tropfenweise die Rhodanlösung zufliessen, so lange, bis die anfangs entstehende rothe Farbe beim Umschütteln bestehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 Liter und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm = 1 g Silbernitrat in 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

Silbernitrit (salpetrigsaures Silber) $AgNO_2$, MG = 153,7. Entsteht, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Kaliumnitrit versetzt, sowie beim Schmelzen von Silbernitrat. Es ist in Wasser schwer löslich und wurde von Wood[1]) als Sensibilisator für Aristo-Emulsionen an Stelle des Silbernitrates empfohlen, wobei es den Vorzug der grösseren Haltbarkeit des Papieres mit sich bringen soll.

Silbercarbonat (kohlensaures Silber) Ag_2CO_3, MG. = 275,4, wird durch Fällen einer Silbernitratlösung mit einem wasserlöslichen Carbonat als lichtgelber, lockerer Niederschlag erhalten, welcher in kohlensäurehältigem Wasser nur wenig (1:1000) löslich ist.

Das Silbernitrat ist lichtempfindlich und wird durch Wärme zersetzt.

Mit Bromsalzen in wässeriger oder gelatinöser Lösung digeriert, setzt es sich in Bromsilber um; auf dieser Reaktion beruht der Gelatineemulsionsprozess von Henderson. (Siehe diesen). Behandelt man frisch gefälltes Silbercarbonat mit überschüssigem Ammoniak, so löst es sich leicht auf. Dabei entweicht schon in der Kälte stets Kohlensäure; es dürfte (nach Eder) die Verbindung „$Ag_2CO_3 \cdot 4\,NH_3$" entstehen.

Silberchlorid (Chlorsilber) $AgCl$, MG. = 143,1. Findet sich in der Natur als Hornsilber; es wird erhalten, wenn man zur Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder ein Chlorid hinzugiebt. Es bildet, so dargestellt, einen weissen käsigen Niederschlag, welcher sich am Lichte rasch violett färbt. Silberchlorid schmilzt bei 260 °C. zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer metallisch glänzenden hornartigen Masse erstarrt. Das Chlorsilber ist in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich, dagegen löst es sich in Auflösungen von Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Magnesiumchlorid, Cyankalium, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Rhodansalzen, endlich in Thiosinamin und Thiocarbamidlösungen.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers wie auch jene des Bromsilbers und Jodsilbers gegenüber diesen Lösungsmitteln giebt die Tabelle auf Seite 101 Aufschluss.[2])

Der Vorgang beim Lösen von Chlorsilber in Fixiernatron wurde S. 55 besprochen. Die Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak geht unter Bildung von Silberammoniumchlorid vor sich, welches von Säuren unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiert es in Würfeln.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak wächst bei sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur. Sättigt man eine Lösung

[1]) Photogr. Corresp. 1893, S. 437.

[2]) E. Valenta, Sitzungsb. d. kais. Akad. der Wissensch., Wien, 1894, Bd. 103.

Lösungsmittel	Konzentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Gramm:			Anmerkungen:
		Ag Cl	Ag Br	Ag J	
Natriumthiosulfat . . .	1 : 100	0,40	0,35	0,03	Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
„	5 : 100	2,00	1,90	0,15	
„	10 : 100	4,10	3,50	0,30	
„	15 : 100	5,50	4,20	0,40	
„	20 : 100	6,10	5,80	0,60	
Ammoniumthiosulfat . .	1 : 100	0,57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
„	5 : 100	1,32	—	—	
„	10 : 100	3,92	—	—	
Natriumsulfit	10 : 100	0,44	0,04	0,01	25° C.
„	20 : 100	0,95	0,08	0,02	
Ammoniumsulfit	10 : 100		Spuren		
Ammoniumcarbonat . . .	10 : 100	0,05	—	—	
Ammoniak	3 proz.	1,40	—	—	
„	15 „	7,58	—	—	
Magnesiumchlorid . . .	50 : 100	0,50	—	—	
Cyankalium	5 : 100	2,75	6,55	8,23	25° C.
Rhodanammonium . . .	5 : 100	0,08	0,21	0,02	20° C.
„	10 : 100	0,54	2,04	0,08	
„	15 : 100	2,88	5,30	0,13	
Rhodankalium	10 : 100	0,11	0,73		25° C.
Rhodancalcium	10 : 100	0,15	0,53	0,03	
Rhodanbarium	10 : 100	0,20	0,35	0,02	
Rhodanaluminium . . .	10 : 100	2,02	4,50	0,02	
Thiocarbamid	10 : 100	0,83	1,87	0,79	25° C.
Thiosinamin	1 : 100	0,40	0,08	0,00	
„	5 : 100	1,90	0,35	0,058	
„	10 : 100	3,90	0,72	0,09	

von Ammoniak mit Chlorsilber bei 10° und kühlt auf 0° ab, so scheiden sich Krystalle ab. Bei mittlerer Konzentration der Lösung haben dieselben die Zusammensetzung $AgCl \cdot 5\,NH_3$, aus sehr konzentrierten Lösungen $AgCl \cdot 3\,NH_3$. (R. Jarry).[1]

Das Chlorsilber absorbiert 10% gasförmiges Ammoniak und bildet mit demselben eine weisse Verbindung ($2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$), welche das Ammoniak beim Erwärmen auf 38° C. wieder vollständig abgiebt. In konzentrierten Lösungen von Silbernitrat ist Chlorsilber etwas löslich; aus dieser Lösung wird es beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder vollkommen ausgeschieden. Jod- und Bromsalze vermögen in wässeriger Lösung das Chlorsilber in Jod- resp. Bromsilber umzusetzen, man kann daher eine weisse Chlorsilberschichte durch Baden in Brom- oder Jodkaliumlösung in die entsprechenden Silbersalze umwandeln, wobei dieselbe sich gelb färbt.

[1]) Comptes rend. de l' acad. d. Sciences, S. 124. Bd. 288 — 291.

Im Lichte geht das Chlorsilber in Silbersubchlorid $Ag_2 Cl$ über und färbt sich violett, dabei wird Chlor abgespalten:

$$2 Ag Cl = Ag_2 Cl + Cl$$

Im Dunklen geht, wenn das Chlorsilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen war, sodass das Chlor nicht entweichen konnte, die Reaktion umgekehrt vor sich und es wird wieder Chlorsilber gebildet:

$$Ag_2 Cl + Cl = 2 Ag Cl$$

(von Abel zur Konstruktion eines Aktinometers verwendet).

Bei Gegenwart von Silbernitrat ist das Chlorsilber weit lichtempfindlicher als für sich, indem das erstere als chemischer Sensibilisator wirkt. Die Auskopierpapiere enthalten deshalb alle mehr oder weniger freies Silbernitrat oder andere lösliche Silbersalze. Desgleichen wirkt Ammoniak als chemischer Sensibilisator; man macht hiervon Gebrauch, um die Chorsilberpapiere lichtempfindlicher zu machen (Räuchern mit Ammoniak). Auch Kaliumnitrit wird zu diesem Zwecke als Sensibilisator benutzt (Abney).

Auf der Zersetzung des Chorsilbers im Lichte beruhen die meisten Silberkopierprozesse. Wenn man auf geeigneten Papiere (Rives oder Steinbach Rohpapier) durch Behandeln mit Kochsalzlösung und hierauf mit Silbernitratlösung eine Chlorsilberschichte erzeugt und diese Schichte nach dem Trocknen unter einem Negative belichtet, so erhält man eine positive Kopie. Diese ist flau, wenn kein Silbernitratüberschuss vorhanden war, im anderen Falle werden kräftige Bilder erhalten (Kopien auf Salzpapier). Die Empfindlichkeit solcher Kopierpapiere kann wesentlich gehoben werden, wenn man dieselben vor dem Kopieren Ammoniakdämpfen aussetzt. Um das Einsinken des Bildes zu verhindern, wird dasselbe statt mit einer reinen Lösung von Kochsalz oder Salmiak mit einer solchen Lösung, welche ausserdem Gelatine-Stärkekleister (Arow-Root), verschiedene Harze z. B. französisches Kolophonium (Valentas Harzemulsionspapier), Schellack (v. Hübls Arow-Root-Harzpapier) enthält, präpariert. Um die Papiere haltbar zu machen, wird dem Positiv-Silberbade Citronensäure zugesetzt. Beim Kopieren wird Silbersubchlorid gebildet, welches beim Fixieren mit Fixiernatronlösung in Silber und Silberchlorid zerfällt; das letztere wird gelöst.

Beim Chlorsilber-Albuminprozess, wie er von den meisten Photographen angewendet wird, kommt neben Chlorsilber und Silbernitrat, noch das beim Silbern des mit einer Albuminschichte versehenen Rohpapieres entstehende unlösliche Silberalbuminat in Betracht, welches auf die Farbe der Kopien, den Glanz der Bilder und auf die Anzahl der wiedergegebenen Tonstufen (Gradation) von Einfluss ist (siehe „Albumin“).

Wenn man die Fällung des Chlorsilbers aus Silbernitrat mit einem Chloride in einem geeigneten, etwas dickflüssigen indifferenten Mittel vornimmt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit in welcher das Chlorsilber fein und gleichmässig vertheilt ist: eine Chlorsilberemulsion. Als indifferentes Mittel, welches die Eigenschaft haben muss, beim Eintrocknen eine klare feste Schichte zurückzulassen, verwendet man

Gelatinelösungen, Pflanzenalbumin oder Kollodion (siehe diese). Solche Emulsionen geben, wenn sie auf Glasplatten oder Papieren entsprechend dick aufgegossen werden, nach dem Eintrocknen lichtempfindliche Schichten und werden in der Photographie zur Herstellung von Platten und Papieren verwendet.

Die folgende Tabelle giebt die äquivalenten Mengen jener wichtigen Chloride, welche zur Bereitung von Chlorsilberemulsionen Verwendung finden und welche zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Chlorid erforderlich sind.

Ammoniumchlorid	$NH_4 Cl$	31,5 g
Natriumchlorid	$Na Cl$	34,4 „
Lithiumchlorid	$Li Cl$	25,0 „
Calciumchlorid	$Ca Cl_2$	32,6 „
Calciumchlorid	krystallisiert $Ca Cl_2 + 6 H_2 O$	64,4 „
Strontiumchlorid	„ $Sr Cl_2 + 6 H_2 O$	78,3 „
Magnesiumchlorid	„ $Mg Cl_2 + 6 H_2 O$	59,7 „
Zinkchlorid	$Zn Cl_2$	40,0 „
Cadmiumchlorid	$Cd Cl_2$	53,8 „

Chlorsilberemulsionen, welche für den Entwicklungsprozess bestimmt sind, enthalten keinen Ueberschuss an löslichen Silbersalzen. Solche Emulsionen dienen zur Herstellung von Diapositiv- und Opalplatten sowie für Entwicklungspapier.

Im Folgenden ist eine gute Vorschrift zur Darstellung einer solchen Emulsion für den ersteren Zweck mit Gelatinelösung als Emulsionsflüssigkeit gegeben.[1])

A) 50 ccm Wasser 30 g Silbernitrat
B) 200 „ „ 25 „ Gelatine 15 g Chlornatrium
C) 250 „ „ 25 „ Gelatine (Winterthur).

In der Dunkelkammer wird A warm mit C gemischt und unter Umschütteln nach und nach zu B gegeben. Nach dem Abkühlen und Erstarren wird zerkleinert, gewaschen, die Emulsion geschmolzen und gegossen. Exposition im Tageslichte $^1/_2$ — 2 Minuten. Entwickler: a) 60 g Kaliumoxalat, 2,5 g Ammoniumchlorid, 1 g Kaliumbromid, 500 ccm Wasser. b) 10 g Ferrosulfat, 8 g Citronensäure, 8 g Alaun, 500 ccm Wasser; a und b werden zu gleichen Theilen gemischt angewendet.

Die für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere enthalten neben freiem Silbernitrat, verschiedene organische Säuren z. B. Weinsäure, Citronensäure (Chlorcitratemulsion). In den Handel kommen Chlorsilbergelatine- (Aristo-) ferner Chlorsilberkollodion- und Pflanzeneiweisspapiere. Die Auskopieremulsionen werden auch zum Präparieren von Platten (Diapositiv- und Opalbilder) verwendet.

Zur Herstellung von Aristopapieren eignet sich nach des Verfassers Versuchen[2]) die folgende Emulsion: I) Silbernitrat 32 g, Citronensäure 8 g, und Wasser 160 ccm. II) Gelatine 96 g, Chlorammonium 2,8 g, Wasser 700 ccm. — III) Weinsäure 2,8 g, Natriumdicarbonat 1,4, Alaun 2,8 g und Wasser 140 ccm.

Das Silbernitrat wird heiss gelöst, die Gelatine im Wasser quellen gelassen und dann am Wasserbade geschmolzen. Die Weinsäure wird im Wasser gelöst, dann Natriumdicarbonat zugesetzt und dann der Alaun.

II und III werden bei 50—60° C. gemischt und dann bei gelbem Lichte Lösung I, welche ebenfalls auf 50—60° C. erwärmt wurde, in kleinen Partien unter

[1]) Vorschriften zur Herstellung von Kollodionemulsionen (siehe „Kollodionverfahren").

[2]) Photogr. Corresp. 1897, S. 436.

Schütteln zugesetzt und die Emulsion durch entfetteten Hanf oder Baumwolle filtriert. Das Giessen des Papieres erfolgt im Grossen mit der Giessmaschine. Im Kleinen präpariert man die Bogen am besten durch Schwimmenlassen auf der Emulsion, und Trocknen der auf einer ausnivellierten Glasplatte erstarren gelassenen Schichte in einem nicht zu warmen Raum, wo die Papiere mit Klammern auf Schnüren aufgehängt werden. Ein Zusatz von 0,5 ccm 10%iger Chromsäurelösung auf 100 ccm Emulsion macht dieselbe zum Kopieren sehr flauer Negative geeignet. (Valenta).

Als Tonfixierbad für dieses Papier eignet sich das einfache Tonfixierbad (s. Tonbäder) von Valenta, ferner folgendes Rhodangoldtonbad:

A) Wasser 1000 ccm, Natriumacetat geschmolzen 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. — B) Wasser 1000 ccm, Rhodanammonium 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. Zum Gebrauche mischt man 50 A 50 B und 100 Thl. Wasser.

In der Photoxylographie verwendet man mit Vortheil eine Chlorsilbergelatineemulsion zur Präparation der Holzstöcke, auf welche das vom Holzschneider zu schneidende Bild kopiert werden soll.

Man stellt nach A. Lainer[1]) folgende Lösungen her:

a)	Gelatine	1 g,
	Wasser	30—50 ccm.
b)	Chlorammonium	10 g,
	Wasser	100 ccm.
c)	Silbernitrat	10 g,
	Wasser	50 ccm.
d)	Citronensäure	30 g,
	Wasser	60 ccm.

Die einzelnen Bestandtheile werden in einer Reibschale unter fortwährendem Verreiben mit dem Pistille in folgender Reihenfolge gemischt:

Gelatine-Lösung a	5 ccm,
Lösung b	1 ccm,
Zinkweiss	5 g,
Lösung c	8 ccm,
Lösung d	3 ccm.

Die Lösung c wird allmählich zugefügt. Unmittelbar vor dem Aufstreichen dieser Mischung setzt man unter raschem Verreiben 1 ccm heisses Wasser zu.

Das Aufstreichen geschieht mit einem 2—4 cm breiten weichen Pinsel, dann wird mit einem etwa 7 cm breiten Dachshaarpinsel die dünne Schicht egalisiert.

Das Kopieren geschieht im Sonnenlichte oder bei gutem Tageslichte. Das Fixieren kann im gewöhnlichen Fixiernatron- oder im Tonfixierbade vorgenommen werden.

Chlorsilber zersetzt sich unter dem Einflusse des galvanischen Stromes unter Abscheidung von Silber und Chlor. Wenn man daher ein auf einer Kupferplatte befindliches Chlorsilberbild in geeigneter Weise in eine galvanische Zelle einschaltet, so bildet sich $Cu Cl_2$ und die Platte wird da, wo sie mit dem Chlorsilber in Berührung war, den an den betreffenden Stellen vorhandenen Mengen des Letzteren entsprechend tief geätzt. Man erhält so eine Kupferdruckplatte. (Verfahren von Obernetter[2]).

---

[1]) Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie 1894, Verlag von W. Knapp, Halle a. S., S. 10 u. f. Siehe auch Eders Recepte und Tabellen.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 328.

Silberbromid (Bromsilber) $AgBr$, MG. = 187,5. Wenn man zur Lösung eines Silbersalzes ein lösliches Bromid fügt, entsteht ein hellgelber, pulveriger Niederschlag von Bromsilber.

Das Bromsilber hat die Dichte 5,8—6, mit Ammoniak färbt es sich weiss; es ist in demselben nur schwer löslich (1 : 1000). Warme Bromkaliumlösung ist ein schlechteres Lösungsmittel als Bromammoniumlösung, welche fast doppelt soviel Bromsilber als diese aufzunehmen vermag. Das beste Lösungsmittel ist Cyankalium; eine 5%ige Lösung vermag 6,55% Bromsilber zu lösen. Desgleichen ist Natriumthiosulfit ein vorzügliches Lösungsmittel und es ist deshalb fast allgemein als Fixiermittel für Bromsilbergelatineplatten in Verwendung, 100 Thle. 20%ige Fixiernatronlösung vermögen 5,8 Thle. Bromsilber zu lösen. (Siehe Tabelle über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. S. 101).

Aus einer konzentrierten ammoniakalischen Bromsilberlösung scheiden sich nach den Versuchen von Elsdens[1]), wenn man dieselbe mit Wasser verdünnt, oder sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, Krystalle aus, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Bromsilber mit Ammoniak bestehen und je nach der Art der Bildung ein verschiedenes Verhalten zeigen. Daneben wird stets körniges Bromsilber abgeschieden.

Nach Stas[2]) existieren mehrere Modifikationen von Bromsilber, flockiges, pulveriges, körniges und krystallisiertes (geschmolzenes) Bromsilber, von welchen dem körnigen Bromsilber die grösste Lichtempfindlichkeit zukommt.

Das Bromsilber ist unter allen Silbersalzen das lichtempfindlichste; es bildet den Hauptbestandtheil der Bromsilbergelatinetrockenplatten, welchen die Photographie wohl zumeist die vielfache Anwendung und den Aufschwung der letzten Jahrzehnte zu verdanken hat. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer gelatinehältigen Lösung von gewissen Bromsalzen, deren Menge im Ueberschusse gegen das Silbernitrat ist, mischt, so erhält man eine Emulsion, in welcher pulveriges Bromsilber fein vertheilt ist. Dasselbe ist relativ ziemlich wenig empfindlich gegen Licht (ungereiftes Bromsilber) die hohe Empfindlichkeit, welche die Bromsilbergelatineplatten des Handels auszeichnet, erhält das Bromsilber erst durch den sogenannten „Reifungsprozess“, wobei es in körniges Bromsilber übergeht. Das körnige „gereifte Bromsilber“ zeichnet sich durch sehr hohe Lichtempfindlichkeit aus. Das bei der Belichtung in der Camera entstehende unsichtbare „latente Lichtbild“ kann mit Hülfe von geeigneten Entwicklern hervorgerufen werden, indem bei diesem Vorgange die minimalen Mengen von Ag_2Br, welche bei der Belichtung entstanden sind, vom Entwickler reduziert werden und sich die Reduktion nach Liesegang entsprechend der Gleichung: $Ag + AgBr = Ag_2Br$, welches vom Entwickler wieder reduziert wird u. s. w. fortsetzt, bis die Gelatineschichte nur mehr Silber und Silberbromid enthält, welches Letztere beim Fixieren mit Natriumthiosulfatlösung gelöst wird.

---

[1]) Photogr. News 1881, S. 174.

[2]) Annal. d. Chim. et Phys., 5. Bd. 1874.

Die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion wird von den Trockenplattenfabriken im grossen Massstabe betrieben. Man unterscheidet der Hauptsache nach 3 Arten der Emulsionsbereitung nämlich: 1) Methode mit Silberoxydammoniak; 2) Das Siedeverfahren; 3) Das kalte Verfahren.

Die Methode der Emulsionsbereitung mit Silberoxydammoniak eignet sich sowohl zur Herstellung von weniger empfindlichen Emulsionen als auch von hochempfindlichen sogenannten Rapid-Emulsionen. Für weniger empfindliche Trockenplatten, welche sehr klar und kräftig arbeiten, empfiehlt J. M. Eder[1]) folgendes Verfahren:

Lösung A)	Ammoniumbromid	20 g
	(oder Kaliumbromid . . .	24 g)
	Kaliumjodid (Lösung 1 : 10) .	3 ccm
	Gelatine (hart)	20 g
	Wasser (destilliert)	250 ccm
Lösung B)	Silbernitrat	30 g
	Wasser (destilliert)	250 ccm

Man lässt die Gelatine quellen und fügt, nachdem man bis zur Lösung am Wasserbade erwärmt hat, die übrigen Bestandtheile der Lösung A hinzu, worauf man auf 30—40° C. abkühlen lässt. Zur Lösung B wird soviel Ammoniak (Spez. Gew. =0,91) gegeben, bis der anfangs entstandene Niederschlag gelöst ist. Man giesst nun diese Lösung in der Dunkelkammer bei rothem Lichte, ohne sie zu erwärmen, portionsweise unter Umschütteln in Lösung A, wobei eine Emulsion erhalten wird, welche man im Wasserbade bei 30—40° C. während 30—45 Minuten digeriert. Es werden nun noch 15—20 g harte Gelatine in Wasser quellen gelassen, geschmolzen und zur Emulsion gegeben. Diese Emulsion wird in einer flachen Porzellanschale erstarren gelassen, nach 12 Stunden zerschnitten oder in Nudeln gepresst (durch weitmaschigen Stoff) in fliessendem Wasser einige Stunden gewaschen, geschmolzen und nach eventuellem Zusatz von Alaun und Kaliumbromid auf Glasplatten vergossen. Die mit Hülfe dieser Emulsion hergestellten Trockenplatten besitzen eine Empfindlichkeit von 15—17° W. [2])

Hochempfindliche, sogenannte „Rapid-Platten" von 23—25° W. erhält man durch Erhöhung der Temperatur beim Mischen der Emulsion (bis 50° C. aber nicht darüber) und Digerieren während 45 Minuten, oder durch Mischen und Digerieren bei niedrigerer Temperatur durch längere Zeit (1—2 Stunden); zur Verminderung der Schleierbildung setzt man im ersteren Falle 3—4% Jodsalz vom Gewichte des Bromsalzes zu.

Die saure Siedemethode giebt Platten, welche eine Empfindlichkeit von 15—17° W. besitzen und weich und brillant arbeiten. Man bereitet folgende Lösungen:

A)	Bromammonium	20 g,	harte Gelatine	20 g
	Jodkaliumlösung (1 : 10)	6 ccm,	destilliertes Wasser	200 ccm
B)	Silbernitrat	30 g,	destilliertes Wasser	125 ccm
C)	Harte Gelatine	20 g,	Wasser	200 ccm

Nach erfolgter Quellung der Gelatine resp. Lösung der Salze werden A, B u. C im Wasserbade bei 60° C. digeriert, bis die Lösung der Gelatine erfolgt ist, dann wird B in A portionsweise unter Schütteln gegossen und diese konzentrierte „Emulsion" im Wasserbade bei Siedehitze 30 Minuten digeriert. Dann wird sie in die inzwischen abgekühlte Lösung C gegossen, gut geschüttelt, in eine Tasse ausgegossen, erstarren gelassen, gewaschen u. s. w. (Eder a. a. O.).

Von den „Verfahren der kalten Emulsionsbereitung" ist jenes von Henderson[3]) am gebräuchlichsten. Man erzielt mit diesem Verfahren Platten von

[1]) Handb. d. Photogr. III. Thl. (1890).

[2]) ° W = Grade des Warnerke'schen Sensitometers. S. Eders Handbuch der Photographie, Bd. I, 1. Hälfte S. 427.

[3]) Siehe Eders Jahrbücher d. Photographie.

17—22° W. Empfindlichkeit, welche in der Regel sehr weich arbeiten. Man löst zur Ausführung des Verfahrens in einem Kochkolben 2—3 g Gelatine in 75 ccm Wasser bei 50° C., fügt dann 3 g Ammoniumcarbonat, ferner 22 g Bromammonium, 3 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und schliesslich 200 ccm Alkohol (92 %igen) und 9 ccm Ammoniak (D = 0,91) hinzu und lässt erkalten. In der Dunkelkammer wird nun bei rothem Lichte eine Lösung von 30 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser zu obiger Lösung unter Umschütteln in kleinen Portionen gegeben und die Emulsion 10 Stunden (über Nacht) stehen gelassen, wobei dieselbe reift. Dann werden 40 g Winterthurgelatine in soviel Wasser, dass selbe gerade bedeckt erscheint, quellen gelassen. Das überschüssige Wasser wird abgegossen, die Gelatine geschmolzen und zur vorher auf 35° C. erwärmten dünnen Bromsilberemulsion gegeben, geschüttelt und erstarren gelassen. Nach 1—2 Stunden wird zerkleinert, gewaschen u. s. w.

Obernetters „kalter Emulsionsprozess“ besteht darin, dass man in 100 ccm Wasser 10 g krystallisierte Soda und 8 g Citronensäure löst und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von 50 g Gelatine in 500 ccm Wasser mischt; man setzt sodann unter Umrühren 100 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser gelöst zu. In einer flachen Porzellantasse wird über Nacht erstarren gelassen, die Emulsion mit einem Hornspatel zerkleinert und mit einer Lösung von 30 g krystallisierter Soda und 100 g Bromammonium in 500 ccm Wasser übergossen. Man lässt sie 6—18 Stunden stehen und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe um, hierauf wird die Emulsion gewaschen und geschmolzen; auf je 100 ccm Emulsion werden 5 ccm Alkohol und 2—5 Thle. Eiweiss zugesetzt. Diese Emulsion giebt weniger empfindliche, aber gut zeichnende Negative und soll sichere Resultate liefern.

Prestwich[1]) empfahl der Bromsilbergelatine-Emulsion verkochte Stärke 1 Thl. auf 3 Thl. Gelatine zuzusetzen, eine solche Emulsion giebt lichthoffreie Schichten. Dieser Zweck wird in England durch einen Unterguss von sehr wenig empfindlicher Emulsion erreicht, auf welchem die hochempfindliche Bromsilber-Emulsionsschichte sich befindet. (Sandell-Platten)[2]). Magerstedt[3]) empfiehlt zu diesem Zwecke gefärbte Gelatineuntergüsse zu verwenden. Hierzu eignen sich folgende Farbstoffe:

1) Rothe Farbstoffe der Rosanilinreihe
2) Rosolsäurefarbstoffe
3) Coralline
4) Aurin
5) Safraninfarbstoffe
6) Phosphin
7) Uranin

Die Zwischenschichte zwischen Glas und lichtempfindlicher Schicht wird beim Fixieren im sauren Fixierbade entfärbt.

Für die Zwecke der Photographie mittels der Röntgen'schen X-Strahlen verwendet man Platten mit sehr dicker Schichte und solche mit doppelter Schichte, wodurch die Empfindlichkeit erhöht und die Expositionszeit wesentlich verkürzt wird. Noch besser eignen sich „Films mit zwei Schichten“[4]) zu diesem Zwecke.

Zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Lippmann werden Bromsilbergelatine-Trockenplatten gewünscht, welche „fast kornlos“ sind. Dies erreicht man durch Mischen von Bromkalium-Gelatinelösung mit Silbernitrat-Gelatinelösung bei möglichst niedriger Temperatur, sofortiges Vergiessen der Emulsion, Waschen der Platten und Trocknenlassen.

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1894, S. 170.
[2]) Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1893, S. 378.
[3]) D. R. P. 1892, No. 73101.
[4]) Solche Films erzeugt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Dr. M. Levy in Berlin.

Nach des Verfassers Versuchen[1]) lassen sich solche Platten in folgender Weise herstellen. Man bereitet sich zwei Lösungen:

A) Gelatine 10, Wasser 300, Silbernitrat 6 Thl.
B) Gelatine 20, Wasser 300, Bromkalium 5 Thl.

Diese Lösungen werden auf 35 °C. abgekühlt und beim Ausschluss des Tageslichtes A unter Rühren portionsweise in B gegossen, wobei eine nur sehr schwach opalisierende Flüssigkeit entsteht. Die Emulsion wird nun mit dem geeigneten Sensibilisator versetzt. (Cyaninlösung (1 : 500) 4 ccm, Erythrosinlösung (1 : 800) 4 ccm mischen, auf je 100 ccm Emulsion 2—4 ccm zufügen), über entfetteten Hanf filtriert und vergossen. Die Platten werden auszentrifugiert, erstarren gelassen, kurz gewaschen (5—10 Minuten) und getrocknet.

Als Entwickler dient der Lumièresche Entwickler in nachstehender etwas veränderter Form:

A) Wasser 100 ccm, Pyrogallol 1 g
B) Wasser 200 ccm, Bromkalium 20 g, Ammoniak (D = 0,960 bei 10 °C.) 67 ccm.

Man mischt von A 10 ccm, von B 20 ccm mit 70 ccm Wasser. Fixiert wird mit 4—5 % iger Cyankaliumlösung.

Für die Zwecke des Positivprozesses wird Bromsilbergelatineemulsion auf mit Gelatine vorpräpariertes Papier gegossen (Bromsilberpapier).

Als Emulsion für diesen Zweck empfiehlt Eder eine Jodbromemulsion, und zwar:

A) Bromammonium 18 g, Jodkalium 2—4 g, Gelatine 50—80 g, Wasser 400 ccm.

B) Silbernitrat 30 g, Wasser 400 ccm.

Man erwärmt beide Lösungen auf 50—60 °C. und trägt B partienweise unter Umrühren in A bei rothem Lichte ein, lässt $^1/_4$—1 Stunde reifen und giesst zum Erstarren aus u. s. w.

Prestwich[2]) setzt der Bromsilberemulsion für Positivpapier Stärke zu, wodurch matte Schichten erhalten werden. Das Gleiche empfiehlt Junk[3]), welcher ein D. R. P. (83049) auf sein Verfahren mit „Bromsilberstärkeemulsion“ nahm.

Bromsilbergelatinepapier wird auch zur Herstellung von Negativen verwendet. Solches Negativpapier wird mit Hülfe eines möglichst wenig Struktur aufweisenden dünnen transparenten Papieres hergestellt. Die Negative werden mittels einer Lösung von Vaseline in Benzol vollkommen transparent gemacht. — Negativpapier wird, da es keine Lichthöfe giebt, billiger als Platten zu stehen kommt und insbesondere da bei grösseren Formaten die Narbenstruktur des Papieres weniger stört, neuester Zeit häufig an Stelle von Trockenplatten verwendet.[4])

Für denjenigen, welcher sich mit der Herstellung von Bromsilbergelatinetrockenplatten befassen will, sollen folgende allgemeine Gesichtspunkte die Emulsionsbereitung betreffend erwähnt werden:

Die Umsetzung des Silbersalzes mit den Haloidsalzen erfolgt in der Weise, dass zuerst das Jodsalz, dann das Bromsalz und zuletzt das Chlorsalz umgesetzt wird.

Da es praktisch nicht durchführbar erscheint, die Mengen der angewendeten Haloidsalze so zu nehmen, dass eine absolut genaue Absättigung des Silbersalzes

---

[1]) Näheres siehe: E. Valenta, Photographie in natürl. Farben, Verlag von W. Knapp in Halle a. S., 1894.

[2]) A. a. O.

[3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 482.

[4]) Sehr gutes derartiges Negativpapier erzeugt die Firma O. Moh in Görlitz, Schlesien, Deutschland.

erfolgt und da andererseits ein Ueberschuss von Silbernitrat zur Schleierbildung Veranlassung geben könnte, arbeitet man mit einem Ueberschuss von Haloidsalz, dieser Ueberschuss ist bei Bromsilbergelatine an bestimmte Grenzen gebunden und ist das beste Verhältniss nach Eder 4 Thl. Bromkalium (3,3 Thl. Bromammonium) auf 5 Thl. Silbernitrat.

Nach Debenham[1]) ist es nothwendig, wenn man hochempfindliche Emulsionen herstellen will, mit einem grossen Ueberschusse von Bromkalium (die doppelte Menge des zur Fällung des Silbernitrates erforderlichen Salzes) zu arbeiten.

Wenn man eine zur Gallerte erstarrte Bromsilbergelatineemulsion bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, tritt ein Reifen derselben ein, das Bromsilberkorn vergrössert sich und die Emulsion wird lichtempfindlicher, auch das zweimalige Umschmelzen der Emulsion übt einen günstigen Einfluss auf die Empfindlichkeit und man benutzt diese Thatsache zur Herstellung hochempfindlicher Emulsionen, indem man wenig empfindliche, aber schleierfreie Emulsionen nach dem Waschen schmilzt, erstarren lässt und im Eiskasten 1 bis 3 Wochen aufbewahrt, bevor man sie abermals schmilzt und vergiesst. Zumeist wird jedoch das „Reifen" durch Digerieren der Emulsion in der Wärme bewirkt.

Beim Reifen des Bromsilbers tritt eine Veränderung in der Farbe ein, gereiftes Bromsilber zeigt eine gelbgrüne Farbe und lässt blau- bis rothviolettes Licht durch; bei zu lange andauernder Digestion in der Wärme wird das Bromsilber grobkörnig (Körner bis $^4/_{100}$ mm Durchmesser), welcher Vorgang durch Abwesenheit von Bromsalzüberschuss und zu hohe Temperatur begünstigt wird. Solches Bromsilber giebt schleierige Platten. — Man soll daher die Temperatur von 60° C. nicht überschreiten resp. bei Siedeemulsionen nicht länger als eine halbe Stunde digerieren.

Es ist ferner nicht gleichgültig, ob man beim Mischen von Bromsalz und Gelatine mit Silbernitrat die Lösungen mit viel oder wenig Wasser verdünnt hat. Mit wenig Wasser verdünnte Emulsionen reifen rascher. (Monckhoven.) Dies ist insbesondere beim Siedeprozess von Wichtigkeit. Die konzentrierte Emulsion muss jedoch, wenn sie kein klumpiges Bromsilber ausscheiden soll, genügend Gelatine (etwa 10 %) enthalten. Ein geringerer Gelatinezusatz giebt bei normaler Wassermenge ein sehr feines Korn und verringert die Gefahr der Schleierbildung, sowohl bei Siede- als auch Ammoniakemulsionen.

Von grösserem Einfluss auf die Steigerung der Empfindlichkeit ist die Gegenwart von Ammoniak, resp. Alkalien in der Emulsion. Dies führt Eder bei Ammoniak darauf zurück, dass dasselbe geringe Mengen Bromsilber löst, welches durch Wasser als empfindlicheres Präparat gefällt wird; ferner entfernt es Spuren schädlicher Säuren und endlich bewirkt es eine rasche molekulare Umlagerung des unempfindlichen in das empfindliche Bromsilber. Die Uebelstände der Anwendung von Ammoniak bestehen in zu grosser Intensität, Neigung zur Schleierbildung und schlechtes Haften der Emulsion am Glase („Kräuseln" der Platten).

Das Ammoniak kann entweder der neutralen oder sauren Bromsilberemulsion zugesetzt werden oder man fügt es bereits beim Mischen zu, indem man entweder die Bromsalzlösung damit versetzt oder die Silbernitratlösung, in welch letzterem Falle die Silbernitratlösung nicht zu erwärmen ist. Das letztere Verfahren gestattet eine kürzere Digestionsdauer ($^1/_2$ — $^3/_4$ Stunde) bei niedriger Temperatur (40 — 45° C.), während man bei Zusatz des Ammoniaks zur Bromsilber-Gelatinelösung bei höherer Temperatur bis 60° C. und längere Zeit (1 — 2 Stunden) digerieren kann und höhere Empfindlichkeit bei nicht so grosser Intensität erzielt.

Weit weniger energisch als Ammoniak wirkt Ammoniumcarbonat, auf dessen günstige Wirkung Eder[2]) zuerst aufmerksam machte. Derselbe setzt reiner, in neutraler oder saurer Lösung gekochter Bromsilbergelatine-Emulsion bei 40 — 50° C., 2 — 5 %, eine Lösung von Ammoniumcarbonat (1 : 10) zu, digeriert bei dieser Temperatur $^1/_2$ — 2 Stunden nach und lässt 48 Stunden kalt stehen.

---

[1]) Photogr. Centralbl. 1896, S. 231.

[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1880, Bd. 81.

Man erhält kräftige Negative ohne Schleier und ohne weichen Charakter.

Von grossem Einflusse auf den Charakter der Emulsion ist der Umstand, ob dieselbe eine reine Bromsilberemulsion ist oder ausser Bromsilber noch Jod- oder Chlorsilber enthält. Im Handel finden sich zuerst Jodbromsilber und reine Bromsilbergelatineplatten vor. Die ersteren bilden den grösseren Antheil und die Fabrikanten verwenden gern Jodbromsilberemulsionen, weil solche Emulsionen längeres Digerieren bei höherer Temperatur als reine Bromsilberemulsionen vertragen, ohne schleierig zu werden. Ferner weil die Platten einen grösseren Spielraum in der Exposition gestatten und endlich weil dieselben bei längerer Entwicklung besser durchgezeichnete Negative liefern. Der Gehalt an Jodsilber darf aber nur ein geringer sein und es soll über 5 % nicht hinausgegangen werden, da sonst langsame Entwicklung, desgleichen Fixierung der Platten die Folge wäre und dünne Negative mit glasigen Schatten erhalten werden.

Der Zusatz von Chlorsilber zu Bromsilberemulsionen erhöht deren Neigung zum Schleiern und kann daher nur in sehr beschränktem Masse angewendet werden, wenn es sich beispielsweise darum handelt, sehr klar, aber dünn arbeitende Emulsionen detailreicher arbeiten zu machen. In der Praxis findet es keine Anwendung.

Untersuchung von Gelatine-Silbersalzemulsionen. [1])

Die Untersuchungen von Brom-, Jod- oder Chlorsilber-Gelatineemulsionen, sei es nun, dass dieselben in fester gallertartiger Form oder trocken auf den Platten befindlich sind, ist eine Aufgabe, welche des öfteren an den Photochemiker herantritt. J. M. Eder [2]) empfiehlt folgenden Vorgang hierbei:

a) Bestimmung des Silbers. Von der gelösten Gelatine-Emulsion werden etwa 10 g abgewogen, mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und einige Stunden am Wasserbade digeriert. Das Bromsilber wird durch diese Behandlung als kompakter Niederschlag gefällt und kann leicht auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. Zur Kontrole wird das Bromsilber mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, wodurch es in Metall übergeht und als solches gewogen werden kann. — Getrocknete Gelatine-Emulsion wird zunächst in Wasser eingeweicht, dann in der Wärme gelöst und in der erwähnten Weise behandelt.

Von mit Gelatine-Emulsion überzogenen Glasplatten lässt sich eine zur Analyse hinlängliche Menge dadurch erhalten, dass man die Schicht in kaltem Wasser anquellen lässt, mittels eines Spatels ablöst, trocknet und jetzt erst zur Analyse bringt. Das auf einer Platte befindliche Gesammtgewicht an Emulsion kann dadurch leicht bestimmt werden, dass man die überzogene Platte wiegt, mit heissem Wasser wäscht, wodurch die Gelatine-Emulsion entfernt wird, und wieder wiegt. Ein etwaiger Versuch, den Silbergehalt durch blosses Glühen u. s. w. zu bestimmen, würde zu falschen Resultaten führen, weil nicht nur die Gelatine einen wechselnden Aschengehalt aufweist, sondern auch nicht selten Kaliumnitrat oder Bromid (vom schlechten Auswaschen der Emulsion bei deren Darstellung herrührend) zugegen sind.

b) Bestimmung von Bromsilber neben Jod- und Chlorsilber. Die Emulsion enthält meistens nur Bromsilber. Jedoch finden sich Jodbromsilber-Emulsionen, welche beiläufig 10mal mehr Bromsilber als Jodsilber enthalten, im Handel (namentlich in England) vor. Man erkennt diesen Zusatz schon an der tiefgelben Farbe der auf einer Platte ausgebreiteten Emulsion. Sehr selten wird eine chlorsilberhältige „Bromsilber-Gelatine" vorkommen. Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodsilber gelingt leicht, wenn man die mittels Salpetersäure ausgeschiedenen Silbersalze nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse untersucht. Für eine annähernde Bestimmung genügt es, den Niederschlag zuerst mit kohlensaurem Ammoniak (wobei sich Chlorsilber löst und aus der Lösung durch Salpetersäure gefällt wird), dann mit Aetzammoniak (wobei Bromsilber in die Lösung geht) zu behandeln; etwa vorhandenes

[1]) Ueber Untersuchung von Kollodionemulsionen (siehe „Kollodion").

[2]) Dinglers polyt. Journ., B. 239, S. 475.

Jodsilber bleibt ungelöst am Filter. Bei genauen Analysen sind die üblichen streng quantitativen Methoden einzuhalten.

c) Bestimmung des Gelatine- und des Wassergehaltes. Durch Eindampfen und Trocknen bei 100^0 ergiebt sich der Wassergehalt. Aus der Trockensubstanz, von welcher Bromsilber, Bromkalium u. a. abgezogen wird, findet man den Gelatinegehalt. Eine genaue Bestimmung des Gelatinegehaltes erscheint meistens überflüssig. Lufttrockene Gelatine-Emulsion giebt bei 100^0 ungefähr 8 bis 15 Proz. Wasser ab.

d) Prüfung auf fremde schädliche Salze. Insbesondere muss das Augenmerk darauf gerichtet sein, ob die Emulsion bei ihrer Darstellung von überschüssigen Bromsalzen oder nebenbei entstandenen Alkalinitraten befreit wurde. Zu diesem Ende wird eine grössere Menge der Gallerte durch grossmaschigen Canevas gepresst und 50 g davon mit kaltem Wasser 12 bis 15 Stunden maceriert. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze diffundieren ins Wasser und können qualitativ (nach mehrmaligem Erneuern des Wassers auch quantitativ) bestimmt werden. Häufig lässt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittels Bromkalium oder Ammonium hergestellt wurde. — Ein Fall kam mir vor, wo der Gelatine-Emulsion Cyankalium einverleibt wurde, um sie schleierlos zu machen; dieser Zusatz verräth sich meistens durch den Geruch.

e) Ein Zusatz von Alkohol (ungefähr 5—10 $^0/_0$) kommt sehr häufig vor. Man wird darauf beim Behandeln der Gelatine-Emulsion mit Schwefelsäure aufmerksam, denn es entwickelt sich in diesem Falle ein angenehmer ätherischer Geruch. Qantitativ kann der Alkohol durch die Destillationsprobe bestimmt werden. — Als Antiseptika werden Karbolsäure und Thymol beigemengt; diese Zusätze verrathen sich durch ihren Geruch, namentlich beim Digerieren mit Schwefelsäure. Salicylsäure kann nachgewiesen werden, wenn man die im warmen Wasser gelöste Gelatine-Emulsion mit dem 2 bis 4 fachen Volumen Alkohol fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht, verdunstet und dann mit verdünnter Ferrichloridlösung reagiert. (Violettefärbung, welche durch Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Salicysäure.)

f) Ueberschüssiges Silbernitrat kommt in keiner zu Aufnahmen in der Camera bestimmten Negativ-Emulsion vor, denn es würde beim Uebergiessen mit dem Entwickler das Schwärzen der ganzen Schicht veranlassen. Wohl aber findet es sich in den zur Herstellung von Auskopierpapieren bestimmten Emulsionen. Man kann sich von der Anwesenheit des Silbernitrates durch Betupfen mit einer neutralen Kaliumchromatlösung überzeugen; bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht ein tief rother Fleck. Quantitativ kann das Silbernitrat dadurch bestimmt werden, dass man die Emulsion in warmem Wasser löst und mit Chlornatriumlösung (unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator) titriert, oder die Emulsion mit Salpetersäure erhitzt, filtriert und im Filtrate das Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Silberjodid (Jodsilber) AgJ, M.G. = 234,2. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Jodkalium versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von Jodsilber. Bei Ueberschuss von Silberlösung ist die Farbe des Niederschlages dunkler als im entgegengesetzten Falle und das Jodsilber ist weit lichtempfindlicher, welcher Unterschied besonders beim nassen und trockenen Kollodionverfahren zur Geltung kommt, wo man hauptsächlich mit Jodsilber arbeitet.

Jodsilber ist in 10 $^0/_0$iger Silbernitratlösung nicht unbedeutend löslich. Beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser fällt das Jodsilber heraus, indem die Verbindung desselben mit Silbernitrat „$2\,AgNO_3 \cdot AgJ$,“ welche bei der Lösung entstanden ist, zerfällt. Eine $3^1/_2$ $^0/_0$ige Silbernitratlösung löst fast kein Jodsilber mehr auf.

Die Negativsilberbäder (siehe S. 95) müssen, um zu verhindern, dass dieselben aus den zu silbernden Platten Jodsilber lösen, vor der Verwendung mit Jodsilber gesättigt werden, was am einfachsten durch Zusatz von Jodkaliumlösung [3 ccm (1 : 100) auf 120 ccm Silberbad] ge-

schieht. Die Löslichkeit des Jodsilbers wird durch die Gegenwart von Aether, Alkohol und Salpetersäure gefördert und ist in der Wärme geringer als in der Kälte, deshalb soll man im Hochsommer das Negativsilberbad entsprechend kühlen, sonst erhält man leicht Ausscheidungen von Jodsilber auf den Platten, welche sich als „Nadelstiche“ in den Negativen erkennen lassen.

Bei Belichtung von Jodsilber lässt sich keine Jodabscheidung nachweisen, obwohl angenommen werden muss, dass Silbersubjodid entstanden ist, da Substanzen, welche Jod absorbieren, die Zersetzung beschleunigen.

Jodsilber findet Verwendung bei Herstellung von Gelatinetrockenplatten und vor allem im nassen Kollodionverfahren, wo es den wirksamen Hauptbestandtheil der photographischen Schichte bildet (siehe Kollodionverfahren). Bei der Belichtung erleidet es ebenso wie Brom- und Chlorsilber an den getroffenen Stellen nicht nur eine chemische Veränderung, sondern nimmt die Eigenschaft Silber festzuhalten an, wenn solches durch Uebergiessen mit einem entsprechenden Reduktionsmittel aus dem überschüssigen Silbernitrat, welches sich auf der Platte befindet, ausgeschieden wird. (Physikalische Entwicklung).

Als lichtempfindliche Substanz im nassen Kollodionverfahren dient die Jodsilberkollodionschichte mit Silbernitratüberschuss; die Zerlegung erfolgt nach den Gleichungen:

$$12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J.$$

$$6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$

unter Natriumsulfitlösung bildet sich Silberjodür, Jodwasserstoff und Natriumsulfat

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4.$$

Das latente Bild auf einer nassen Kollodionplatte wird durch Jodkalium zerstört. H. W. Vogel[1]):

$$12\,Ag_2J + 2\,AgJO_3 + 12\,HNO_3 + 12\,KJ$$
$$= 26\,AgJ + 12\,KNO_3 + 6\,H_2O$$

Jodsilber wirkt als Zusatz zum Chlorsilber im Tonungsprozess schädlich, deshalb sind Negativsilberbäder zum Silbern von Positivpapieren nicht zu verwenden.

Silberfluorid (Fluorsilber) AgFl, MG. = 126,7, entsteht, wenn Silberoxyd in Flusssäure gelöst wird, und stellt ein krystallisiertes lichtbeständiges wasserlösliches Salz dar. Husnik empfahl Fluornatrium neben Bromkalium der Emulsion zuzusetzen, um kräftig arbeitende Platten für Strichreproduktionen zu erzielen, dabei scheint jedoch Fluorsilber keine Rolle zu spielen, da Fluornatrium sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, wenn die Lösungen dieser Salze mit einander vermischt werden.

Die Halogenverbindungen des Silbers zeigen folgendes chemisches Verhalten:

Konzentrierter wässeriger Jodwasserstoff führt Chlorsilber in Jodsilber über.

---

[1]) Lehrbuch d. Photogr. a. a. O.

Chlorkaliumlösung verändert weder Bromsilber noch Jodsilber.

Bromkaliumlösung führt Chlorsilber allmählich in Bromsilber über.

Bromkaliumlösung zersetzt Jodsilber nicht.

Jodkaliumlösung führt sowohl Bromsilber, als Chlorsilber über (besonders beim Erwärmen). Chlorsilber und Bromsilber lösen sich in Aetzammoniak, besonders reichlich ersteres. Jodsilber ist fast unlöslich. Chlorsilber löst sich in kohlensaurer Ammoniaklösung; Bromsilber sehr wenig; Jodsilber nicht. Versetzt man ein Gemisch von Jod-, Brom- und Chlorkalium mit Silbernitrat, so bildet sich zuerst nur Jodsilber, dann Bromsilber und zum Schluss erst wird das Chlorid gefällt.

Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber lösen sich in Lösungen von Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, namentlich beim Erwärmen; beim Erkalten oder Verdünnen scheiden sich dieselben wieder unlöslich aus. Beim Schmelzen von Halogensilber mit Alkalicarbonaten tritt Reduktion zu Silber ein. Desgleichen wird es beim Behandeln mit Zink und Salzsäure reduziert.

Silberchlorat (chlorsaures Silber) $AgClO_3$, MG. = 191,1, wird erhalten, wenn man Silberoxyd mit wässeriger Chlorsäure behandelt. Farblose in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Papier, mit der wässerigen Lösung bestrichen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ebenso schnell wie Silbernitratpapier. Beim Vermischen von Silbernitrat mit Kaliumchloratlösung entsteht kein Silberchlorat (Wöhler). Das Silberperchlorat $AgClO_4$ verhält sich dem Chlorat ähnlich.

Silbersulfit (schwefligsaures Silber) Ag_2SO_3, MG. = 295,4, wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Silbernitrat Schwefeldioxyd einleitet. Es bildet sich ein weisser, in Wasser schwer, in Ammoniak und überschüssiger schwefliger Säure leicht löslicher weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen über 100° C. in Silber, Silbersulfat und Schwefeldioxyd zerfällt. Es ist lichtempfindlich.

Silbersulfat (schwefelsaures Silber) Ag_2SO_4, MG. = 311,4. Wird beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Schwefelsäure oder mit einem löslichen Sulfate in Form eines weissen Niederschlages erhalten, welcher in Wasser schwer, leicht in Ammoniak löslich ist. 100 Thle. Wasser lösen nach Eder[1]) bei 18° C. 0,58 Thle. Silbersulfat, die Löslichkeit wird sehr begünstigt durch die Gegenwart von Alkalisulfaten, insbesondere Ammoniumsulfat.

Es bildet sich zuweilen in Silberbädern bei Verwendung unreiner Chemikalien und giebt dann zu verschiedenen Störungen Veranlassung.

Silberphosphat (phosphorsaures Silber) Ag_3PO_4, MG. = 418,1. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer solchen von Natriumphosphat zusammenbringt, entsteht ein gelber Niederschlag von Silberphosphat. Derselbe löst sich in Ammoniak und Ammoniumcarbonatlösung.

Silberphosphat schwärzt sich im Lichte und wurde deshalb wiederholt zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere verwendet.

Im Silberbade bewirkt seine Anwesenheit nach Wilde Erhöhung der Empfindlichkeit der damit gesilberten Papiere und es geben solche Papiere zartere weiche Mitteltöne.

---

[1]) Photogr. Corresp. Bd. 13, S. 149.

Silbersulfid (Schwefelsilber) Ag_2S, MG. 247,4, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällung von Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien. Schwarzes Pulver, unlöslich in Wasser und in Ammoniak, schwer löslich in heisser Salpetersäure, in Cyankaliumlösung, ferner in einer Lösung von Citronensäure und Salpeter (Bolton). Es existieren zahlreiche Doppelverbindungen mit anderen Sulfiden. Das Schwefelsilber ist gegen den Einfluss von Licht und Luft sehr beständig.

Von verschiedenen Seiten wurde deshalb empfohlen, Silberdrucke nach dem Fixieren durch Behandeln mit verdünnten Lösungen von Schwefelammonium oder von Schwefelkalium zu tonen. Lösungen des ersteren Körpers wurden sogar zu diesem Zwecke als Tonbad unter den Namen „Thiotone“ in den Handel gebracht. Diese Art Schwefeltonung ist aber, wie die Erfahrung lehrte, nicht haltbar.

Das Sammeln und Aufarbeiten silberhaltiger Rückstände in der Photographie.

In den Arbeitsräumen der Reproduktionsanstalten, sowie in denjenigen der Photographen lohnt es sich bei nur halbwegs grösserem Betriebe die verschiedenen Rückstsände zu sammeln und zu verarbeiten. Wenn man bedenkt, dass die Menge des in diesen Rückständen enthaltenen Silbers gegenüber dem in den Bildern zurückgebliebenen Metall eine recht respektable ist (im Bromsilbergelatineverfahren und im nassen Kollodionverfahren ca. 80%, im Positivprozesse sogar über 95%) so wird es jeden vortheilhaft erscheinen die Wiedergewinnung nicht zu unterlassen, wenn er auf einfache Weise im Stande ist, diese Rückstände zu sammeln und dieselben wenigstens in eine Form zu bringen, in welcher sie jede Scheideanstalt gern übernimmt und das darin enthaltene Silber nach Abzug der Verarbeitungskosten u. s. w. in Form von Silbernitrat retourniert. Um dies zu erreichen, ist in erster Linie beim Sammeln der Rückstände rationell vorzugehen und sind dieselben nicht alle in einen Topf zu werfen, da ihr Werth ein sehr verschiedener ist und die Wiedergewinnung sich in einem Falle lohnt, im anderen aber nicht mehr rentabel sein kann. Beim Trockenplattenverfahren findet sich fast das ganze Silber, welches nicht zur Bildbildung verwendet wurde, im Fixierbade wieder, beim nassen Verfahren vertheilt sich dasselbe auf das Fixierbad welches ca. 30% aufnimmt, und auf die Waschwässer beim Entwickeln, welche 50% aufnehmen, während beim Positivprozesse über 60% in das Waschwasser übergehen und ca. 30% im Fixierbade bleiben.

Beim nassen Kollodionverfahren sind verhältnissmässig ziemlich bedeutende Mengen reinen Silbernitrates in dem als Filter für Silberbäder, Wisch- und Abtropfpapiere verwendeten ungeleimten Papiere vorhanden. Die Wiedergewinnung ist in diesem Falle sehr leicht. Man laugt diese Papiere mit heissem Wasser gut aus, fällt das ausgelaugte Silbersalz mit Salzsäure als Chlorsilber oder verbrennt diese Papiere in einem eisernen gut ziehenden Ofen und schmilzt die Asche mit gleichen Theilen Natriumkaliumcarbonat (4 : 1).

Unter dem Entwicklungstroge bringt man ein Fass an, in welches man die Waschwässer laufen lässt. Von Zeit zu Zeit wird vor Beginn

der Arbeit, nachdem sich über Nacht der Silberschlamm gesetzt hat, die überstehende klare Flüssigkeit abgelassen und, wenn sich genügend Schlamm gesammelt hat, dieser in einem Glas- oder Thongefässe gesammelt, mit Salzsäure versetzt, (um das Eisen zu lösen), ausgewaschen, getrocknet und dann mit gleichen Theilen eines Gemenges von Pottasche und Salpeter (5 : 1) geschmolzen.

Die beim Bromsilbergelatineverfahren resultierenden gebrauchten Fixierbäder, sowie jene im nassen Verfahren und die Fixierbäder im positiven Kopierprozesse werden gesammelt und es kann aus demselben das Silber auf verschiedene Art gewonnen werden.

Fällung als Schwefelsilber: Man setzt zu den gesammelten Fixierbädern vorsichtig solange Schwefelkaliumlösung, bis auf einen weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, giesst dann nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser durch Dekantieren nochmals aus. Ein grösserer Ueberschuss von Schwefelkalium ist zu vermeiden, da sonst Silber in Lösung gehen würde. Das Schwefelsilber wird nach Belitzky[1]) an der Luft soweit trocknen gelassen, dass es einen steifen Brei bildet, man rührt dann 30 % gepulverten Salpeter hinein, trocknet vollkommen und erhitzt in einem eisernen Schmelzlöffel, wobei die Reduktion des Schwefelsilbers zu metallischem Silber unter Erglühen vor sich geht. Die Masse wird dann ausgelaugt, wobei das Silber in Pulverform zurückbleibt.

Sehr vortheilhaft ist die von Dr. Stiebel[2]) empfohlene Methode der Reduktion mittels Zinkstaubes, wonach die gesammelten Fixierbäder mit ungefähr der fünffachen Menge des darin vermutheteten Edelmetallquantums an Zinkstaub versetzt werden und der aus Zinkpulver und Silber bestehende Schlamm gesammelt wird. Magnesium und Aluminiumpulver eignen sich nach A. Lainer[3]) gleichfalls zur Fällung des Silbers aus alten Fixierbädern. Der Genannte empfiehlt, um sicher zu sein, dass alles Silber gefällt wurde, die überstehende klare Flüssigkeit mit Schwefelammonium zu prüfen (bei Gegenwart von Silber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber).

Die Rückstände beim Positivverfahren bestehen aus den Fixierbädern und den Waschwässern. Die Aufarbeitung der ersteren wurde bereits besprochen, jene der letzteren rentiert sich nur dort, wo nicht mit fliessendem Wasser ausgewaschen wird und auch in diesem Falle ist es, da die Lösungen sehr verdünnt sind, weshalb das Absetzenlassen des aus demselben mit Salzsäure gefällten Chlorsilbers sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und meist unvollkommen gelingt, noch fraglich, ob sich die Verarbeitung dieser Waschwässer rentiert.

Die Papierabfälle welche beim Zerschneiden des gesilberten Papieres und beim Zerschneiden der Kopien vor dem Tonen abfallen, enthalten ziemlich viel Silber. Diese Abfälle, sowie die getonten und fixierten

---

[1]) Deutsche Photogr. Ztg. 1893, S. 23.
[2]) Photogr. Corresp. 1893, S. 39 u. 547, ferner Eders Jahrb. f. 1895, S. 17.
[3]) Photogr. Corresp. 1894, S. 10.

derartigen Kopien, welche aus irgend einem Grunde unbrauchbar geworden sind, werden in einem gut gereinigten Ofen eingeäschert, die Asche wird entweder ausgeschmolzen (siehe S. 114) oder mit kochender Salpetersäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen; aus der erhaltenen Lösung wird das Silber als Chlorsilber mit Salzsäure gefällt.

Was die Verarbeitung von unbrauchbaren Bromsilbergelatineemulsionen anbelangt, so ist dieselbe am einfachsten nach dem von Eder[1]) angegebenen Verfahren durchzuführen: 100 Thl. der Emulsion werden mit der gleichen Menge 10%iger Schwefelsäure 10—20 Minuten gekocht; dann wird die Lösung entsprechend verdünnt, worauf sich das Bromsilber körnig zu Boden setzt. Man dekantiert, wäscht aus und schmilzt das getrocknete Bromsilber mit einem geeigneten Flussmittel (Borax, Pottasche, Salpeter, Soda). Abney kocht die Emulsion mit Aetznatron, dabei erhält man unreines metallisches Silber. Hertzka siedet die Emulsion längere Zeit mit Sodalösung, wobei sich das gesammte Silber zu Boden schlägt und von der überstehenden Flüssigkeit leicht getrennt werden kann, worauf man den Niederschlag wäscht, trocknet und mit Soda niederschmilzt. Verdorbene Kollodionemulsionen fällt man mit Wasser, trocknet den Niederschlag und äschert im Tiegel ein, worauf der Rückstand mit Soda geschmolzen wird. Die Schlacke der Silberschmelze mit Soda enthält nach Gaedicke[2]) zuweilen bis 10% Bromsilber gelöst, welches man durch Uebergiessen mit Wasser und längeres Digerieren gewinnen kann.

Quecksilber.

Symb. = Hg. AG. = 199,8 (200).

Findet sich in gediegenem Zustande, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober, aus welchem Erze das meiste Quecksilber gewonnen wird, indem man es entweder einem Röstprozesse unterzieht, wobei der Schwefel verbrennt, oder mit gewissen Zusätzen, welche den Schwefel binden, wie Kalk Eisenhammerschlag u. A. glüht. Das verflüchtigte Metall wird in Kammern oder rohrförmigen Kondensatoren verdichtet und (nach dem Reinigen) in eisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Quecksilber ist silberweiss, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei —40° C. erstarrt es und hat bei 0° das spez. Gewicht = 13,596. Es siedet bei 366° C., verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in sehr geringen Mengen. Quecksilber verbindet sich direkt mit Cl, Br und J, von Salzsäure wird es nicht angegriffen, mit Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Quecksilbersulfat; Salpetersäure und Königswasser lösen es leicht auf. Mit den meisten Metallen bildet es Legierungen (Amalgame) und findet daher Anwendung zur Extraktion von Silber und Gold aus ihren Erzen, ausserdem wird Quecksilber zu chemischen und physikalischen Zwecken, Goldamalgam zur Feuervergoldung, Zinnamalgam zum Belegen der Glasspiegel u. s. w. gebraucht. Alle löslichen Quecksilbersalze sind giftig.

[1]) Handb. d. Photogr., III. Bd., S. 331.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1895, S. 7.

Das Quecksilber bildet analog dem Kupfer zwei Reihen Verbindungen, Mercuro- und Mercurisalze. Es lässt sich in diesen Verbindungen durch folgende Reaktionen nachweisen:

Schwefelwasserstoff giebt einen schwarzen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der abfiltriert, getrocknet und im Glasrohre mit Eisenfeilspänen erhitzt Quecksilberdämpfe abgiebt, welche sich an den kälteren Theilen des Rohres als metallischer Spiegel niederschlagen. Die Lösung eines Quecksilbersalzes ertheilt einem blanken Kupferstreifen eine graue Farbe (fein vertheiltes Quecksilber) — beim Reiben wird derselbe glänzend weiss. Mercuriverbindungen geben mit Kalilauge einen gelben, Mercurosalze einen schwarzen Niederschlag, die letzteren werden durch Salzsäure aus ihren Lösungen gefällt, die ersteren geben mit Kaliumjodid einen rothen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Das Quecksilber ist bezüglich seines photochemischen Verhaltens in mancher Beziehung dem Silber ähnlich. Es kann in einigen photographischen Prozessen das Silber vertreten. Quecksilber wurde in der Daguerrotypie zur Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes auf der mit einer äusserst dünnen Brom- resp. Jodsilberschichte versehenen Silberplatte verwendet, indem man die in der Camera belichteten Platten Quecksilberdämpfen aussetzte, welche sich an den vom Lichte getroffenen Stellen kondensierten. Das Halogensilber wurde dann mit einem Fixiermittel entfernt und das Bild vergoldet.

Das unsichtbare Silberbild im nassen Kollodionverfahren vermag nach Carey Lea ebensogut durch Quecksilber, wie durch Silber, welches durch den Entwickler reduziert wird, sichtbar gemacht zu werden, wenn man die belichtete Jodsilberplatte mit Mercurosalzlösung bedeckt und dann wie gewöhnlich entwickelt.

Eine wichtige Rolle spielt das Quecksilber als physikalisches Hilfsmittel bei der Lippmannschen Methode der Photographie in natürlichen Farben, (s. auch S. 107), bei welcher man sich der spiegelnden Oberfläche des mit der Schichte der Platten in optischen Kontukt befindlichen Quecksilbers bedient, um „stehende Lichtwellen" in der empfindlichen Schichte zu erzeugen, welche die Bildüng von Silberlamellen, deren Entfernung voneinander der halben Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles entspricht, der sie hervorgebracht, bei der Entwicklung zur Folge haben. Eine derartige fixierte und gewaschene Platte giebt nach dem Trocknen das Farbenbild, welches auf sie eingewirkt hat, farbig wieder.

Mercuro- (Quecksilberoxydul-) Verbindungen.

Die Mercurosalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich; unter der Einwirkung des Lichtes bilden sie im Allgemeinen basische und Subsalze. Mit Ausnahme des Nitrates sind sie alle in Wasser unlöslich oder nur wenig löslich. Man kann sie deshalb leicht durch Wechselzersetzung zwischen dem Mercuronitrate und einem entsprechenden wasserlöslichen Salze der Säure, deren Mercurosalz man wünscht, herstellen. Am lichtempfindlichsten sind die organischen Mercurosalze (siehe diese).

Mercurooxyd (Quecksilberoxydul) Hg_2O, MG. = 416, wird als schwarzbraunes Pulver erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von

Mercuronitrat mit alkoholischer Kalilauge fällt. Es zerfällt dem Lichte ausgesetzt oder auf 100° C. erwärmt in Quecksilber und Quecksilberoxyd. Im rothen Lichte wird es unter Sauerstoffaufnahme roth, im violetten wird diese Färbung wieder zerstört. (Davy.) Dieser Prozess geht auch im Vakuum vor sich und ist deshalb wahrscheinlich auf eine Umsetzung in Quecksilberoxyd und Quecksilber zurückzuführen (Becquerel).

Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul) $Hg(NO_3) + H_2O$, MG. = 280, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in kalter verdünnter Salpetersäure, wenn Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist. Farblose monokline Krystalle, welche sich in etwas salpetersäurehältigem Wasser ohne Zersetzung lösen, während reines Wasser es unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes $Hg_2\,OH\,NO_3$ löst. Die Lösung des Salzes oxydiert allmählich beim Stehen an der Luft, die Gegenwart von metallischem Quecksilber hindert diese Zersetzung, indem das entstandene Mercurinitrat mit demselben wieder Mercuronitrat bildet. Mercuronitrat giebt mit verschiedenen Nitraten (Blei-, Barium-, Strontiumnitrat) krystallisierte Doppelsalze, von denen das Mercuro-Strontiumnitrat, welches beim Vermischen konzentrierter Lösungen von $Hg\,NO_3$ und $Sr(NO_3)_2$ als weisses Krystallpulver entsteht, sich durch ziemliche Lichtempfindlichkeit auszeichnet. Es färbt sich im Lichte gelb.

Durch Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure zu einer Mercuronitratlösung erhält man in Wasser unlösliche nadelförmige Krystalle $(Hg\,N_3)$, welche sich am Lichte gelb färben und aus Stickstoff und Quecksilber bestehen.

In wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt erfährt das Mercuronitrat keine Veränderung, wohl aber in fester Form in Verbindung mit einer organischen Substanz z. B. Papier.

Namias[1]) stellt ein lichtempfindliches Papier aus mit Arow-root-Lösung (1 %ig) präpariertem Rohpapier her, welches er auf 10 %iger mit Salpetersäure angesäuerter Mercuronitratlösung schwimmen lässt. Man belichtet unter einem Negativ und entwickelt mit einer Lösung von Ferrosulfat (30), Weinsäure (30) in Wasser (1000 g). Als Fixierbad dient eine Lösung von Ammoniumchlorid (1 : 10). Die Kopien lassen sich im Platintonbade tonen.

Mercurocarbonat (kohlensaures Quecksilberoxydul) Hg_2CO_3, MG. = 460. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung von Mercuronitrat in eine solche von Alkalidicarbonat geträufelt und der Niederschlag mit kohlensäurehältigem Wasser ausgewaschen.

Hellgelbes Pulver, ist lichtempfindlich und zerfällt beim Erwärmen auf 130° C. leicht in Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kohlendioxyd.

Mercurochlorid (Quecksilberchlorür, Calomel) HgCl, MG. = 235,4 wird dargestellt, indem man 4 Thle. Mercurichlorid mit 3 Thl. Quecksilber zusammenreibt und das Gemenge sublimiert. Man erhält es in Form weisser, strahlig krystallinischer Massen, welche gepulvert und mit Wasser gewaschen werden, um sie vom anhängenden Mercurichlorid zu befreien. Es entsteht ferner, wenn man zur Lösung eines Mercurosalzes Salzsäure fügt. Mercurochlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Im Lichte wird es geschwärzt, indem

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 341.

sich Quecksilber ausscheidet. Von ätzenden Alkalien und Erdalkalien in wässeriger Lösung wird es unter Bildung von Mercurooxyd geschwärzt.

Ammoniak schwärzt es, indem Mercurochloramid (Mercuroammoniumchlorid) entsteht:

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 = NH_2\,Hg_2\,Cl + NH_4\,Cl.$$

Diese Reaktion spielt bei der Verstärkung mit Quecksilbersublimat (Schwärzen des Bildes mit Ammoniak), ferner bei den sogenannten Rauchbildern (mit Sublimatlösung gebleichte Kopien auf Salzpapier, welche beim Anrauchen mit Tabakrauch in Folge von dessen Gehalt an Ammoniak sichtbar werden) eine Rolle.

Natriumsulfit führt das Mercurochlorid in metallisch fein vertheiltes und deshalb graues Quecksilber über:

$$2\,HgCl + Na_2\,SO_3 + H_2\,O = 2\,Hg + Na_2\,SO_4 + 2\,HCl$$

Kaliumsilbercyanid setzt sich mit Mercurochlorid nach der Gleichung um:

$$2\,HgCl + 2\,AgK\,(CN)_2 = Ag_2 + 2\,Hg(CN)_2 + 2\,KCl.$$

Auch diese Reaktionen werden beim Verstärkungsprozesse mit Quecksilbersalzen zum Schwärzen des gebleichen Silberbildes verwendet (siehe S. 121); ebenso kann eine Fixiernatron-Chlorgoldlösung zu diesem Zwecke dienen[1]).

Mercurobromid (Quecksilberbromür) HgBr, MG. = 279,8, gleicht dem Mercurochlorid; es wird aus Mercurosalzlösungen durch Bromkalium gefällt und ist ein weisses in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliches Pulver.

Mercurojodid (Quecksilberjodür) HgJ, MG. = 326,5, erhält man durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit Jodkalium als grünliches in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches sich im Lichte rasch schwärzt, indem nach der Gleichung: $6\,HgJ = Hg_4\,J_6 + 2\,Hg$ Quecksilber und Quecksilberjodürjodid entstehen. (Eder[2]). Auf dieser Reaktion beruht das Entstehen eines Bildes auf mit Mercurojodid präpariertem Gelatinepapier unter einem Negative im Sonnenlichte. Durch Eintauchen von mit Jodkollodion überzogenen Platten in ein Mercuronitratbad werden dieselben lichtempfindlich, das latente Bild lässt sich mit Pyrogallol und Silbernitratlösung entwickeln (Schnauss[3]).

Mercurosulfat (schwefelsaures Quecksilberoxydul) Hg_2SO_4, MG. = 496. Wenn Mercuronitrat mit Natriumsulfat zusammengerieben und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird, erhält man das Sulfat als weissen in Wasser schwer (1 : 500) löslichen Niederschlag, welcher leicht von verdünnter Salpetersäure und von Schwefelsäure von bestimmter Konzentration gelöst wird.

Mercurosulfid (Quecksilbersulfür) Hg_2S, MG. = 432, wird erhalten, wenn man Mercuronitratlösung mit Kaliumsulfhydrat versetzt, während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Mercuronitratlösung Mercurisulfid HgS gebildet wird. Mercurosulfid ist ein schwarzes Pulver, das beim Erwärmen in Mercurisulfid und Hg zerfällt.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 566.
[2]) Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. 1880 [2], S. 636.
[3]) Photogr. Arch. 1875, S. 13.

Mercuri- (Quecksilberoxyd-) Verbindungen.

Mercurioxyd (Quecksilberoxyd) HgO, MG. = 216, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrates oder längeres Erhitzen des metallischen Quecksilbers auf etwas über 300° C. als krystallinisches rothes Pulver; durch Fällung von Quecksilberchlorid mit heisser Natronlauge wird es als gelbes Pulver erhalten. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, zerfällt beim Erhitzen unter Dunkelfärbung in Quecksilber und Sauerstoff, und zersetzt sich am Lichte unter Sauerstoffabscheidung. Mit Ammoniak vereinigt es sich direkt unter Bildung der explosiven Verbindung: $2\,HgO \cdot NH_3$.

Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) $Hg(NO_3)_2$, MG. = 324, wird durch Auflösen von Quecksilber in heisser überschüssiger Salpetersäure erhalten. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein basisches Salz $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,HgO + H_2O$ aus, welches beim Kochen mit Wasser reines Quecksilberoxyd liefert.

Verdünnte Lösungen von Mercurinitrat lösen das Silberbild eines Kollodionnegatives auf, ohne das Jodsilber anzugreifen. Die konzentrierte Lösung löst Brom- und Jodsilber. Mercurinitrat auf Papier schwärzt sich im Lichte (Hunt) und färbt die menschliche Haut blutroth.

Mercuricarbonate $4\,HgO \cdot CO_3$ und $3\,HgO \cdot CO_3$. Erstere Verbindung wird durch Eintropfen von Mercurinitratlösung in eine Lösung von Alkalicarbonat, letzteres durch Eintropfen von einer Mercurisalzlösung in eine Lösung von Alkalidicarbonat erhalten. Das erstere Salz ist mehr ockerfarbig, das letztere dunkelbraun gefärbt. Beide Salze werden von Aetzalkalien unter Abscheidung von Quecksilberoxyd angegriffen.

Mercurichlorid (Quecksilberchlorid, Sublimat, Aetzsublimat) $HgCl_2$, MG. = 270,8 bildet sich, wenn man Quecksilber in Königswasser, oder Quecksilberoxyd in Salzsäure löst, ferner wenn man ein Gemenge von Kochsalz und Mercurisulfat der Sublimation unterwirft, und wenn Quecksilber im Chlorstrom erhitzt wird. Im Grossen stellt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz dar. Das Mercurichlorid sublimiert dabei und die so erhaltenen prismatischen Krystalle vereinigen sich beim Erwärmen zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse. Das Mercurichlorid löst sich in Wasser (1 Thl. benöthigt bei 0° 17,4 Thl., bei 20° 13,5, bei 100° 1,85 Thl. Wasser zur Lösung) leichter in Alkohol (1 : 3) und Aether (1 : 4). Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Gegenwart von Chlorammonium erhöht. Die wässrige Lösung zeigt schwachsaure Reaktion und es lässt sich derselben durch Schütteln mit Aether das Mercurichlorid zum Theil entziehen. Mercurichlorid schmilzt bei 265° und siedet bei 293°. Das trockene Pulver ist lichtbeständig; die Lösung zersetzt sich im Lichte in Mercurochlorid, Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,HgCl_2 + H_2O = 2\,HgCl + 2\,HCl + O.$$

Diese Zersetzung wird durch die Gegenwart von Chlorammonium, Salzsäure und Terpentinöl verzögert. Alkoholische Lösungen zersetzen sich rascher; überhaupt beschleunigt die Gegenwart von vielen organischen Substanzen, wie Oxalsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure,

Aepfelsäure, Rohrzucker, Tannin[1]) die Zersetzung der Lösungen im Lichte.

Gemische von Mercurichlorid und Oxalsäure oder besser Ammoniumoxalat (Eder a. a. O.) werden zu photometrischen Zwecken verwendet.

Ammoniak fällt aus der Lösung von Mercurichlorid weisses unlösliches Mercurichloramid (Mercuriammoniumchlorid, weisses Präcipitat) NH_2HgCl.

Das Mercurichlorid findet mehrfach Verwendung zu photographischen Zwecken. Mit fein vertheiltem Silber setzt es sich in der Weise um, dass nach der Gleichung

$$Ag + HgCl_2 = HgCl + AgCl$$

Mercurochlorid und Silberchlorid entstehen, oder nach Chapman Jones ein Doppelchlorid $HgAgCl_2$ gebildet wird. Man benutzt diese Reaktion zum Verstärken von Silbernegativen sowie zur Herstellung von sogenannten Rauchbildern (siehe S. 119).

Zum ersteren Zwecke existieren zahlreiche Vorschriften. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen wird die fixierte Platte zuerst in Wasser gut gewaschen, dann in eine Lösung von 2 Theilen Quecksilberchlorid und 2 Theilen Bromkalium in 100 Theilen Wasser gelegt, bis die gewünschte Kraft erzielt ist; das Maximum ist erreicht, sobald das Bild ganz weiss geworden ist; man wäscht dann ab und behandelt mit einer Lösung von 10 Theilen neutralem schwefligsauren Natron in 100 Theilen Wasser, wodurch die Farbe grauschwarz wird. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, weil die so verstärkten Platten beständig im Lichte sind und gut kopieren.

Intensiver wird die Verstärkung, wenn man die mittels des Quecksilberbades gebleichte Platte sehr gut wäscht und dann mit verdünntem Ammoniak (1:20) schwärzt. Diese Art der Verstärkung ist jedoch nicht so beständig und neigt leichter zur Fleckenbildung als die vorige.

J. Vansant[2]) empfiehlt, um ein Auflösen des Chlorsilbers in Ammoniak bei Verwendung dieses Reagenz zum Schwärzen des verstärkten Bildes zu vermeiden, das gebleichte Bild mit folgendem Gallussäure-Entwickler hervorzurufen respektive zu reduzieren: Wasser 19,20 Theile, Gallussäure $1/8$ Theil, Aetzkali 2 Theile. Das gut gewaschene, völlig vom Fixiernatron befreite Negativ wird so lange in der frisch angesetzten Lösung unter Bewegen gebadet, bis völlige Schwärzung erreicht ist.

Für das nasse Kollodionverfahren wird die Quecksilberchloridverstärkung mittels einer 2 %igen mit etwas Salzsäure angesäuerten Mercurichloridlösung und nachherige Umwandlung des lichten Mercurochloridbildes in das dunklere Mercurojodid mittels Jodkaliumlösung, sowie die Verstärkung mit Mercurichlorid und Bromkalium (20 g $HgCl_2$, 20 g KBr und 1000 ccm Wasser, in dieser Lösung werden die Negative gebleicht) und nachherige Schwärzung mit Cyansilbercyankalium (Cyankalium 10 g, Silbernitrat 10 g und Wasser 1000 ccm) häufig angewendet. (Umsetzungsgleichung siehe S. 119).

Für Negative in Strichmanier findet der Sublimat-Jodkalium-Verstärker Verwendung. Man löst 1 Thl. Quecksilberchlorid in 30 Thl. Wasser (eventuell unter Erwärmen) filtriert und fügt von einer Lösung von 3 Thl. Jodkalium in wenig Wasser so lange hinzu, bis der anfangs entstandene rothe Niederschlag von Jodquecksilber sich wieder auflöst. Hierzu ist fast die ganze angegebene Menge des Jodkaliums erforderlich. Hierauf wird filtriert. Diesen konzentrierten Verstärker verdünnt man für geringe Verstärkung mit der 10 fachen Menge Wasser und übergiesst damit das Negativ. Für bedeutende Verstärkung verdünnt man bloss mit der 3 fachen Menge Wasser oder weniger. Mit dieser Verstärkung allein werden die Negative häufig genug kräftig. Will man noch mehr Kraft erzielen, so übergiesst man die mit Quecksilber verstärkte

[1]) Siehe J. M. Eder, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1880. [2.] S. 636.

[2]) Photogr. Corresp. 1895 aus Photogr. New. 1895, S. 68.

und gewaschene Platte mit verdünntem Ammoniak (1 : 6); um besondere Kraft zu erzielen, schwärzt man mit Schwefelammonium (1 : 5). Die mit Schwefelammonium geschwärzten Negative werden mit verdünnter Salzsäure (1 proz.) behandelt zur Zerstörung des etwa auftretenden (von Spuren Schwefeleisen herrührenden) Grünschleiers.

Das Mercurichlorid dient ferner zum Bleichen der Bromsilbergelatineferrotypbilder.

Das gut gewaschene Negativ wird mit einer Lösung von 10 Thl. Sublimat, 250 Thl. Wasser und 2—3 Thl. Salzsäure behandelt. Nach Hertzka erhält man wärmere Töne, wenn man die Platte nach dem Bleichen wäscht, darnach in einem Bade von schwachem Ammoniak (1000 Thl. Wasser, 2—3 Tropfen Ammoniak) braun werden lässt und abermals bleicht.[1])

Im Platindruck giebt das Mercurichlorid, wenn es dem Entwickler oder der Sensibilisierungsflüssigkeit zugesetzt wird, den Bildern einen sepiabraunen Ton (siehe Platin).

Ein Gemenge von Mercurichlorid (1 Thl.) und Kaliumdichromat (2 Thle.) giebt, in der 10 fachen Menge Wasser gelöst auf mit Stärke präpariertes Papier aufgetragen, eine lichtempfindliche Schichte, welche unter einem Negativ kopiert ein Bild liefert, das sich mit einem Gallussäure-Pyrogallolentwickler hervorrufen lässt. Harris Lake.[2])

Entwickler: 1 Thl. Pyrogallol, 8 Thl. Gallussäure, 10 Thl. Eisenvitriol, 80 Thl. Fixiernatron in 1000 Thl. Wasser gelöst.

Nach M. Villons Verfahren der merkurographischen Aetzmethoden wird eine Quecksilbertinte aus Sublimatlösung dargestellt, oder es werden Zeichenstifte aus Sublimat, Mercuronitrat oder Gummischleim gepresst, mit welchen auf Zinkplatten gezeichnet wird. Eine solche Platte mit Salpetersäure ($3\,^1/_2\,^0/_0$ig) geätzt, giebt eine Tiefdruckplatte mit eben so starker Salzsäure eine Hochdruckplatte. Näheres siehe Eder's Jahrbuch f. Photographie f. 1896, S. 566 und Photogr. Chron. 1895, S. 295.

Mercuribromid (Quecksilberbromid, Bromquecksilber) $HgBr_2$, MG. = 259,6, entsteht, wenn metallisches Quecksilber mit Brom zusammengebracht wird. Glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Mercuribromid findet Verwendung zum Verstärken von Silbernegativen, zu welchem Zwecke man es in Form von Gemischen von Mercurichlorid- und Kaliumbromidlösung benutzt (s. S. 121).

Mercurijodid (Quecksilberjodid, Jodquecksilber) HgJ_2, MG. = 453. Wenn man zu einer Mercurichloridlösung eine Lösung von Kaliumjodid fügt, entsteht ein zinnoberrother Niederschlag von Mercurijodid (Jodzinnober, Scarlett). Mercurijodid ist in Wasser und Aether wenig löslich, etwas mehr in Alkohol und sehr leicht in überschüssiger Jodkalium- oder Quecksilberchloridlösung. Eine Lösung von Mercurijodid in Kaliumjodidlösung (Nessler's Reagenz) dient zum Nachweise von Spuren von Ammoniak (Braunfärbung). (s. S. 8). Es ist lichtempfindlich und verändert im Lichte seine Farbe, weshalb seine Verwendung als Farbstoff nicht zu empfehlen ist. Fixiernatronlösung löst Mercurijodid unter

---

[1]) Atelier des Photogr. 1894, S. 107.

[2]) Photogr. Arch. 1887, S. 215.

Bildung eines Doppelsalzes, welchem nach Eder[1]) die Formel $HgJ_2(Na_2S_2O_3)_2$ zukommt. Diese Lösung wurde von Edwards als Verstärker für Bromsilbergelatinenegative empfohlen; sie eignet sich auch für Kollodionnegative, jedoch ist die Verstärkung nicht ganz beständig.

Ueber Jodquecksilberverstärker für Strichreproduktion siehe S. 121.

Mercurisulfid HgS, MG. = 232, wird als schwarzer Niederschlag aus der Lösung eines Mercurisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Beim Sublimieren wird das schwarze Sulfid roth und krystallinisch (Zinnober). Der Zinnober wird im Grossen durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber und Sublimieren des Gemenges dargestellt und dient als Maler- und Druckfarbe.

Metalle der Cergruppe.

Hierher gehören die Elemente: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym (Praseodym und Neodym), Samarium, Terbium, Erbium und Ytterbium. Dieselben finden sich in einigen seltenen Mineralien: Gadolinit, Cerit und Ortit (Silikate), Euxenit, Samarskyt, Yterspath, sowie im Monazitsande, welcher letztere das Hauptmaterial zur Herstellung von Thoriumsalzen und Cerpräparaten für die Glühstrumpffabrikation liefert.

Alle diese seltenen Elemente bilden basische Sesquioxyde M_2O_3, ferner geben sie meist schwerlösliche Oxalate, Sulfate und Doppelsulfate, von denen die Kaliumdoppelsalze nach der Formel $M_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ zusammengesetzt sind.

Das wichtigste Element dieser Gruppe ist das

Cer.

Symb. = Ce. AG. = 139,9 (140).

Dasselbe findet sich im Cerit (60%), im Monazitsande und einigen anderen Mineralien.

Es bildet zwei Reihen Salze: Die Cerosalze, welche dem Sesquioxyde Ce_2O_3 entsprechen, und die Cerisalze, dem Dioxyde CeO_2 entsprechend. Die ersteren sind farblos, die letzteren orangegelb bis braun gefärbt und geben auf Zusatz von unterchlorigsauren Salzen zur Lösung rothes Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$.

Das Cer wird in Form des Nitrates zur Herstellung der Glühkörper für das Auer'sche Gasglühlicht verwendet. Diese Glühkörper bestehen aus einem strumpfartigen Baumwollengewebe, welches mit einer Lösung der Nitrate des Thoriums und Cers getränkt und nach dem Trocknen eingeäschert wurde. Das Verhältniss des Thoriums zum Cer in der Asche, welche den Glühkörper bildet, beträgt gewöhnlich 99,5 : 0,5. Reine Thorerde leuchtet nicht, wenn ein damit präparierter Glühkörper über die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht wird, doch genügt ein kleiner Zusatz von Cer, um ein prachtvolles weisses Licht, wie es den

---

[1]) Vergl. Eder, Sitzungsb. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. 1882.

Auer'schen Glühkörpern eigen ist, hervorzurufen. Die Helligkeit eines solchen Brenners ist = 50 Kerzen, kann aber durch Anwendung von Benzingas, grösseren Druck und genügende Luftzufuhr auf 600 Kerzen gesteigert werden (Marcus-Lampe[1]) für Projektionszwecke etc.). Das Licht ist sehr aktinisch und für photographische Zwecke geeignet.

Während die Cerosalze sehr beständig sind, erleiden die Cerisalze schon durch schwache Reduktionsmittel eine Zersetzung. Auch vom Lichte werden die Cerisalze leicht in Cerosalze umgewandelt; wenn man daher ein gelatiniertes Papier mit einer Cerisalzlösung (Sulfat oder Nitrat) präpariert, trocknen lässt und unter einem Diapositive belichtet, erhält man ein weisses (negatives) Lichtbild, welches mit Anilinsalzen, Naphtylamin, Amidobenzoesäure, Sulfanilsäure, Orthotoluidin braunroth resp. grün gefärbte positive Bilder giebt, da das unzersetzte Cerisalz mit diesen organischen Stoffen unlösliche gefärbte Verbindungen eingeht. (Gebr. Lumière in Lyon.[2])

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium.

Symb. = Al. AG. = 27,04 (27).

Aluminium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Silikate, des Schiefers, des Thons, Mergels etc. Das Aluminium wurde bis vor verhältnissmässig kurzer Zeit aus dem Kryolith ($Al_2 Fl_6 + 6 Na Fl$) durch Behandeln desselben mit metallischem Natrium hergestellt. Der Preis des Metalles war daher ein hoher, während er heute in Folge Anwendung der elektrolytischen Methode auf ca. 5 Mk. pro Kilogramm gedrückt worden ist. Nach dem von Héroult herrührenden Verfahren wird Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes geschmolzen und reduziert.

Reines Aluminium ist silberweiss, glänzend, geschmeidig, hat das spez. Gew. 2,58 und lässt sich leicht zu Blech auswalzen resp. zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei Rothgluth, ist sehr luftbeständig; von verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, von Salzsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Desgleichen wird es von Kali- oder Natronlauge angegriffen, wobei sogenannte „Aluminate" entstehen: $Al + 3 KOH = Al(OK)_3 + 3 H$. Selbst Seifenlösungen greifen Aluminium an.

Das käufliche Aluminium ist zuweilen stickstoff- und kohlehältig; solches Aluminium ist brüchig und hat eine geringe Zähigkeit. Das mittels Elektrolyse aus Chlordoppelsalzen hergestellte Metall enthält meist Natrium (zuweilen über 4 %). Moissan.[3])

[1]) Photogr. Corresp. 1896, S. 214.
[2]) Revue de Photogr. Mai 1893.
[3]) Eder's Jahrbuch f. Photogr. f. 1897, S. 483.

Das Aluminium wird wegen seines geringen spezifischen Gewichtes zur Herstellung von Apparatbestandtheilen, Objektivfassungen etc. verwendet. Auch wird es zu dünnen Blättchen geschlagen (Blattaluminium), welche zu ähnlichen Zwecken wie Blattsilber dienen.

Der bei der Herstellung von Blattaluminium sich ergebende Abfall wird zur Erzeugung von „Aluminiumpulver“ benutzt, welches als Ersatz des Magnesiumpulvers (siehe S. 68) zur Herstellung von Blitzlichtmischungen dient. Glasenapp[1]) verwendet zu diesem Zwecke Mischungen von Kaliumchlorat (16 Thl.), Aluminium (5,5 Thl.) und Schwefelantimon (3,4 Thl.). Bei der Mischung dieser Körper erscheint Vorsicht geboten. Das reine Aluminiumpulver eignet sich wegen seines Fettgehaltes nicht, ähnlich wie Magnesiumpulver zur Herstellung von Blitzlicht (Pustelicht) durch Einblasen in eine Flamme verwendet zu werden. Durch geeignete Behandlung mit Benzin, Trocknen und Verreiben des extrahierten Handelsproduktes, erhält man ein Aluminiumpulver, welches zum genannten Zwecke ganz gut zu brauchen ist.

Aluminium in Form dünner Platten findet heute bereits eine ziemlich ausgebreitete Verwendung in den Drucktechniken. Es dient an Stelle von Zink im Zinkflachdrucke und ist geeignet die kostspieligen und gebrechlichen Spiegelglasplatten im Lichtdrucke vollkommen zu ersetzen (A. Albert[2]), wobei es den Vortheil hat, dass man den Kopiergrad jederzeit kontrollieren kann und kein Plattenbruch zu besorgen ist. Nur muss das zu diesem Zwecke verwendete Aluminium rein sein und ist ein Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff (siehe oben), wie ihn das käufliche Aluminium zuweilen aufweist, zu vermeiden.

Da das Aluminium die Eigenschaft besitzt aus alkalischen Lösungen Silber und Gold zu fällen, wurde es zur Wiedergewinnung dieser Metalle empfohlen. Clemons[3]) verwendet Aluminiumplatten zur Fällung des Goldes aus alten Tonfixierbädern. Der erhaltene Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt, um Silber und Blei zu lösen, dann in Königswasser gelöst und auf Goldchlorid verarbeitet.

Zur Schwärzung von Aluminiumgegenständen empfiehlt d'Osseville[4]) das gut gereinigte Metall mit Eiweiss zu überziehen und zu erhitzen. Nach Entfernung der Kohleschicht hinterbleibt eine schwarze gegen Säuren ziemlich widerstandsfähige Oberfläche.

Zum Hochätzen von Aluminium kann eine Lösung von Kupferchlorid oder (nach Klimsch[5]) eine alkoholische Ferrichloridlösung, welche etwas Oxalsäure enthält (100 Thle. Ferrichlorid, 200 Thl. Alkohol, 96 %ig, 1 Thl. Oxalsäure) verwendet werden.

Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde) $Al_2 O_3$, MG. = 102, kommt in der Natur als Korund, ferner als Rubin und Saphir vor. Der Korund liefert gepulvert, eventuell geschlemmt und in verschiedene Korngrössen sortiert, den Schmirgel welcher als Schleifmittel für Glas sowie

[1]) Photogr. Mitthl. 1892, S. 111.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897, S. 13.
[3]) Brit. Journ. of Photogr. 1892.
[4]) Lüder's techn. Ztgcorresp. Febr. 1897.
[5]) Photogr. Mitthlg., Bd. 34, S. 125.

als Schleif- und Poliermittel für Kupfer- und Zinkplatten, wie sie in den photomechanischen Druckverfahren benutzt werden, vielfach angewendet wird.

Aus den Lösungen von Aluminiumsalzen fällt Ammoniak und Natriumcarbonat Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) $Al(OH)_3$ oder $Al_2(OH)_6$, MG. = 78 resp. 156, als weissen flockigen Niederschlag. Wird diese Fällung bei Gegenwart von gewissen Farbstoffen vorgenommen, so erhält man gefärbte Niederschläge (Farblacke), welche zur Herstellung von Farben für Mal- und Druckzwecke dienen.

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd löst sich leicht in Säuren und in Kali- und Natronlauge, im ersteren Falle entstehen Salze von der Formel $Al_2\overset{II}{R}_3$ im letzteren Aluminate (siehe S. 124), die Aluminate werden durch CO_2 unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zerlegt.

$$2\,Al(NaO)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3$$

Auch durch Schmelzen von Bauxit (Mineral aus dem Hydroxyd $Al_2O(OH)_4$ und Eisenoxyd bestehend) mit Soda wird Natriumaluminat erhalten (Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun aus Bauxit).

Aluminiumchlorid (Chloraluminium, Aluminiumsesquichlorid) $AlCl_3$ oder Al_2Cl_6, MG. = 133,2 resp. 266,4, wird durch Einwirkung von Chlor auf Aluminium dargestellt oder durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle im Chlorstrome. Es bildet weisse hexagonale Blättchen, ist sehr hygroskopisch, absorbiert Wasser aus der Luft und zerfliesst. Aus konzentrierten salzsauren Lösungen krystallisiert es mit Wasser. Mit vielen Metallchloriden giebt es beständige Doppelsalze z. B. $AlCl_3\,NaCl$.

Chloraluminium dient als Zusatz zu Platintonbädern für Silberdrucke (Valenta)[1]) sowie auch zu Tonbädern für Aristopapierbilder. Nach R. Clemons[2]) soll es in letzterem Falle das Entstehen brauner Töne mit reinen Weissen insbesondere bei Kopien auf Salzpapier begünstigen.

Aluminiumbromid (Bromaluminium) $AlBr_3$ oder Al_2Br_6, MG. = 266,4 resp. 532,8, farblose Blättchen.

Aluminiumjodid (Jodaluminium) AlJ_3 oder Al_2J_6, MG. = 406,5 resp. 813 wird durch Behandeln von Aluminiumblech mit Jodlösung (in Schwefelkohlenstoff) dargestellt. Farb- und geruchlose Krystalle, welche an der Luft rauchen und sich in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösen.

Aluminiumjodid wurde als Jodierungspräparat für Kollodion empfohlen, es soll die Schicht besser am Glase haftend machen, findet aber in der Praxis keine Verwendung.

Aluminiumsulfat (schwefelsaures Aluminium, Thonerdesulfat, schwefelsaure Thonerde) $Al_2(SO_4)_3 + 16\,H_2O$, MG. = 630 wird im Grossen durch Erhitzen von Thon mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und enthält daher häufig vom Thone herrührende Ver-

[1]) Photogr. Corr. 1895, S. 118.
[2]) Eders Jahrb. für 1893, aus Amer. Journ. Photogr. 1892, S. 181.

unreinigungen. Eisenfreies Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure erhalten.

Das im Handel vorfindliche Aluminiumsulfat besteht aus plattenförmigen krystallischen Stücken, ist häufig eisenhältig und reagiert stark sauer. Die wässerige Lösung dient an Stelle des Alauns im Alaunklärbade zum Klären und Entfärben von Grünschleier zeigenden, im Pyrogallolentwickler entwickelten Trockenplatten („Klär- und Gerbebad für Gelatinenegative“).

Eine neue Verwendung dieses Salzes ist jene zur Aetzung für lithographische Steine. Die meisten der ziemlich zahlreichen Geheimmittel, welche dazu dienen sollen, das Bild vom Steine ohne Abschleifen auf ein Minimum zu reduzieren, sind Lösungen von Thonerdesulfat in Wasser, welche ausserdem noch organische Säuren enthalten (siehe S. 63). So besteht „Becker's Stein- und Zinkpräparat“ aus Wasser, Thonerdesulfat und Essigsäure. Die Wirkung des Thonerdesulfates auf den lithographischen Stein besteht darin, dass der Hauptbestandtheil des Steines, das Calciumcarbonat, sich mit dem Thonerdesulfat umsetzt, wobei Kohlensäure, Aluminiumhydroxyd und Gyps gebildet werden, welch letztere, als Schlammschicht nach der Aetzung den Stein bedecken und mit einem nassen Schwamme entfernt werden können.

Alaune. — Als Alaune im engeren Sinne bezeichnet man eine Reihe von Doppelsalzen des Aluminiumsulfates mit Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Caesium-, Rubidium- und Thaliumsulfat, welche alle der Formel $\overset{I}{M}_2 SO_4 Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ oder $\overset{I}{M} Al(SO_4)_2 + 12 H_2O$ entsprechen.

Im weiteren Sinne werden als Alaune auch schwefelsaure Doppelsalze bezeichnet, deren Zusammenhang mit den Aluminiumalaunen darin besteht, das in der Formel $\overset{I}{M}_2 SO_4 Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ das $Al_2(SO_4)_3$ durch das entsprechende Sulfat des Eisens, des Chroms oder des Mangans vertreten ist, wie z. B. Eisen-Kaliumalaun: $Fe_2(SO_4)_3 K_2SO_4 + 24 H_2O$ u. s. w. Der wichtigste Vertreter der Aluminiumalaune ist das

Kaliumaluminiumsulfat (Kali-Alaun, Alaun) $Al_2(SO_4)_3 K_2SO_4 + 24 H_2O$, MG. = 948 oder $K Al(SO_4)_2 + 12 H_2O = 474$. Man gewinnt den Kalialaun aus dem Alaunschiefer (Aluminiumsilikat und Eisendisulfid), welcher geröstet und verwittern gelassen wird, wobei Aluminiumsulfat, Eisenvitriol und Kieselerde entsteht. Man laugt aus, versetzt die Lauge mit Kaliumsulfat und lässt auskrystallisieren. Der so gewonnene Alaun ist häufig eisenhältig, ein eisenfreies Produkt (römischen Alaun) erhält man aus dem Alaunstein (Alunit) $K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3 H_2O$. Gegenwärtig wird auch der Bauxit, der Kryolith und gewöhnlicher Thon häufig auf Alaun verarbeitet (s. oben).

Der Kalialaun bildet farblose, gut ausgebildete an der Luft verwitternde Krystalle (Octaeder) welche sich in 8 Thle. kalten und $^1/_3$ Thl. kochenden Wassers lösen. Die Lösung reagiert sauer und schmeckt süsslich zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt der Alaun und ver-

liert sein Krystallwasser (gebrannter Alaun). Analoge Darstellung und Eigenschaften besitzt der Natrium- und Ammoniumalaun, der letztere wird häufig statt des Kaliumalauns benutzt. In der Photographie wird der Alaun wegen seiner Eigenschaft, härtend auf Gelatineschichten einzuwirken, als Zusatz zum Fixierbade, um das Kräuseln der Platten zu verhindern, verwendet (Alaunfixierbad) (siehe S. 56).

Alaun dient ferner zur Herstellung des Klärbades für Bromsilbergelatinepapierbilder, zum Härten der Bildschicht im Pigmentprozess. 5 % Alaun vom Gewichte der trockenen Gelatine zu einer 4 %igen Gelatinelösung gesetzt erhöhen den Schmelzpunkt um 10°, den Erstarrungspunkt um 1—2°[1]), weshalb man den Gelatineemulsionen zuweilen Alaun zusetzt.

Aluminiumsilikate. In der Natur finden sich zahlreiche Mineralien, welche der Hauptmasse nach aus Aluminiumsilikaten bestehen. z. B. Feldspath, Glimmer. Bei der Verwitterung des ersteren bleibt kieselsaure Thonerde zurück, während die kieselsauren Alkalien vom Regen ausgewaschen werden.

Reiner Thon ist weiss (Kaolin oder Porzellanthon) und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(Si\,O_3)_3\,Al_2 \cdot Al_2\,O_5\,H_4$ oder $Si_2\,O_9\,Al_2\,H_4$, er fühlt sich fettig an, wird von Salzsäure nicht angegriffen (Aufbrausen: Vermischung mit Kalk). Beim Trocknen und Brennen der durch Anfeuchten des Thones mit Wasser erhaltenen plastischen Masse, wird dieselbe hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Porzellan ist eine zusammengesinterte durchscheinende Masse, welche durch starkes Glühen eines Gemenges von Kaolin, Feldspath und Quarz erhalten wird. Fayence, Steinzeug, Terra-cotta, Töpferwaaren, Ziegelsteine, sind Thonwaaren aus verschieden reinem Thonmateriale angefertigt.

Kaolin wird in der Photographie als Zusatz zu braungewordenen Positivsilberbädern benutzt. Er reisst die färbenden Substanzen mechanisch mit zu Boden.

Wird Kaolin mit Soda (oder Natriumsulfat) Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt, so bildet sich anfangs eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche gewaschen, mit Schwefel gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, die bekannte blaue Malerfarbe Ultramarin liefert, welche sich in der Natur als Lapis lazuli vorfindet. Ultramarin bildet ein prachtvoll blaues Pulver, welches sich in Wasser nicht löst, von Kalilauge nicht verändert, von Salzsäure unter Entweichen von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Violettes und rothes Ultramarin wird durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff und Luft über auf 100 bis 150 °C erhitztes gewöhnliches Ultramarin erhalten.

---

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. (1890), S. 66.

Die Ultramarine finden als Druckfarben für Licht-, Stein- und Buchdruck Verwendung.

Indium und Gallium sind zwei in diese Gruppe gehörige sehr seltene Elemente, welche gleich den in die Gruppe der Alkalimetalle gehörigen Elementen Caesium und Rubidium auf dem Wege der Spektralanalyse entdeckt wurden.

Metalle der Eisengruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

Mangan.

Symb. = Mn. AG. = 54,8 (55).

Findet sich in der Natur gebunden an Sauerstoff in verschiedenen Erzen (Pyrolusite) und an Kohlensäure im Manganspath. Es ist ein röthlich weisses Metall, hat das spez. Gew. 7,2 und ist sehr hart. Eine Legierung von Eisen und Mangan (Ferromangan) wird im Grossen dargestellt und bei der Erzeugung von Stahl benutzt.

Das Mangan lässt sich in seinen Verbindungen leicht durch Schmelzen derselben mit Salpeter und Aetzkali nachweisen, indem selbst bei Anwesenheit von geringen Spuren sofort eine intensive Grünfärbung auftritt.

Manganoverbindungen, Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganooxyd (Manganoxydul) MnO, MG. = 71 entsteht beim Glühen von Manganocarbonat und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans im Wasserstoff. Es ist ein grünliches amorphes Pulver, welches leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dabei im Manganoxydul-oxyd Mn_3O_4 übergeht.

Das Manganooxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren eine Reihe von Salzen, welche meist blassroth gefärbt und beständig sind und gewöhnlich einfach als „Mangansalze“ bezeichnet werden.

Diese Salze zeigen folgende charakteristische Reaktionen: Kali- oder Natronlauge giebt einen weissen Niederschlag von Manganohydroxyd (Manganoxydulhydrat) $Mn(OH)_2$ welcher an der Luft rasch braun wird, indem er in Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ übergeht Manganohydrat ist in ammoniakalischem Chlorammonium löslich. Diese Lösung färbt sich an der Luft rasch braun, indem $Mn_2(OH)_6$ abgeschieden wird, welches in diesem Lösungsmittel nicht löslich ist. Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Manganosulfid (Mangansulfür) welches sich an der Luft bräunt und in verdünnter Essigsäure löst.

Manganocarbonat (Mangancarbonut, kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$, MG. = 115 entsteht, wenn zu einer Lösung von Manganonitrat Sodalösung gesetzt wird, als weisser Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird und findet sich in der Natur als Manganspath.

Manganochlorid (Manganchlorür, Chlormangan) $Mn Cl_2 + 4 H_2O$, MG. = 197,8. Beim Eindampfen der bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit erhält man röthliche zerfliessliche Krystalle von Manganochlorid, welche ihr Krystallwasser bei 100° abgeben.

Manganobromid (Manganbromür) $Mn Br_2 + 4 H_2O$, MG. = 286,6, entsteht, wenn man Braunstein mit Bromwasser behandelt. Zerfliessliche Krystalle, welche unter Auschluss der Luft erhitzt rosenroth werden.

Manganosulfat (Mangansulfat, schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol) $Mn SO_4 + 5 H_2O$, MG. = 241. Entsteht beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure: $Mn O_2 + H_2 SO_4 = Mn SO_4 + H_2O + O$.

Blassrothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Mangansulfatlösungen sind lichtempfindlich (Brandenburg[1]); als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für photolithographische Papiere steigert es die Empfindlichkeit derselben und verhindert das Wegwischen der Umdruckfarbe beim Entwickeln von den breiten Stellen (Franz[2]).

Manganosulfid (Mangansulfür) $Mn S$, MG. = 86,8 kann durch Glühen von Braunstein mit Schwefel oder durch Fällung eines Manganosalzes mit Schwefelammonium erhalten werden.

Manganiverbindungen, Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd (Mangansesquioxyd) Mn_2O_3, MG. = 158, braunschwarzes Pulver, es wird durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten und giebt beim Erhitzen an der Luft Mn_3O_4, Manganoxyduloxyd (Mineral Hausmanit).

Die Manganisalze sind nur wenig bekannt, da sie nur eine geringe Haltbarkeit haben und durch Feuchtigkeit meist in Hydroxyd und Säure zerlegt werden. Das Manganisulfat $Mn_2(SO_3)_3$, MG. = 397,6 wird beim Erhitzen von Manganoxyduloxyd mit konzentrierter Schwefelsäure als grünes Pulver erhalten, welches sehr hygroskopisch ist und sich in Wasser mit dunkel violettrother Farbe löst. Es giebt mit Kalium- oder Ammoniumsulfat Mangan-Alaune z. B. $Mn_2(SO_4)_3 K_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$.

Mangandioxyd (Manganhyperoxyd) $Mn O_2$, MG. = 87, findet sich als Braunstein (Pyrolusit). Braunschwarzes Pulver geht beim Glühen in Oxyduloxyd und bei stärkster Weissgluth in Oxydul über, wobei O frei wird. (Darstellung von Sauerstoff).

Mangandioxyd giebt mit Salzsäure Manganichlorid und Chlor (Darstellung von Chlor), mit Basen vermag es Verbindungen zu geben, wie $Mn_2O_5K_2$ und Mn_2O_5Ba, welche Manganite genannt werden.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Die Verbindungen der Mangansäure $Mn O_4 H_2 = Mn O_2(OH)_2$ sind denjenigen der Eisensäure und Chromsäure, mithin auch denen der

[1]) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. 1824, Bd. 41, S. 269.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1891, S. 9.

Schwefelsäure analog. Man erhält das Kaliumsalz der Mangansäure, wenn man die Oxyde des Mangans (120 g $Mn O_2$) mit Kaliumhydroxyd (120 g) und Salpeter oder Kaliumchlorat (60 g) schmilzt, die dunkelgrüne Schmelze enthält Kaliummanganat.

Kaliummanganat $K_2 Mn O_4$, MG. = 197. Dasselbe krystallisiert aus der Lösung der obigen Schmelze unter der Luftpumpe in dunkelgrünen Krystallen, welche sich in Kali- und Natronlauge unzersetzt lösen, durch Wasser aber zersetzt werden, indem Mangandioxyd und Kaliumhypermanganat entsteht:

$$3 K_2 Mn O_4 + 3 H_2 O = 2 Mn KO_4 + Mn O_2 + H_2 O + 4 K OH;$$

rascher tritt die Zersetzung ein, wenn man zur Lösung des Manganates eine Säure fügt:

$$3 K_2 Mn O_4 + 4 H NO_3 = 2 K Mn O_4 + Mn O_2 + 4 K NO_3 + 2 H_2 O.$$

Die grüne Lösung färbt sich dann roth (mineralisches Chamaeleon).

Kaliumpermanganat (Kaliumhypermanganat, übermangansaures Kali) $K Mn O_4$, MG. = 158, wird am besten in der Art dargestellt, dass man in die Lösung obiger Schmelze, welche Kaliummanganat enthält, CO_2 einleitet, bis die grüne Färbung in die rothe übergegangen ist. Beim Eindampfen krystallisiert Kaliumpermanganat in dunkelrothen rhombischen Prismen, welche sich in 12 Thle. Wasser zu einer violettrothen Flüssigkeit lösen. Mit gekühlter konzentrierter Schwefelsäure erhält man Manganheptoxyd $Mn_2 O_7$, das Anhydrid der Uebermangansäure, eine dunkelgefärbte ölige Flüssigkeit, welche Neigung zur Explosion hat und noch heftiger explodierend als die Uebermangansäure wirkt.

Die Lösungen der Permanganate sind kräftige Oxydationsmittel und geben Sauerstoff an leicht oxydierbare Körper ab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in nicht sauren Lösungen scheidet sich $Mn O_2$ ab und es wird Aetzkali gebildet, deshalb säuert man Kaliumpermanganatlösungen, welche zum Regenerieren alter Negativsilberbäder dienen sollen mit Salpetersäure an (siehe unten). Bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Oxydationen von Permanganaten verwandelt sich das betreffende Permanganat in farbloses Manganoxydulsalz z. B.:

$$2 K Mn O_4 + 10 Fe SO_4 + 8 H_2 SO_4 = 2 Mn SO_4 + 5 Fe_2 (SO_4)_3 + 8 H_2 O + K_2 SO_4.$$

Es wird daher Kaliumpermanganat zur titrimetrischen Bestimmung von Ferrosalzen verwendet.

Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf die Permanganate gleichfalls reduzierend:

$$2 K Mn O_4 + 5 H_2 O_2 = 2 Mn O + K_2 O + 5 H_2 O + 5 O_2$$

Die Lösung des Kaliumpermanganates ist lichtempfindlich, insbesondere bei Gegenwart organischer Substanzen Zucker u. dergl. Kaliumpermanganatkrystalle verändern sich im Lichte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd resp. dessen Hydrat (H. Reissmann).

Es kann zur Prüfung der Waschwässer auf Fixiernatron verwendet werden (siehe S. 55). Böttcher empfiehlt zu diesem Zwecke eine Lösung von 0,1 g Kaliumpermanganat und 1 g Aetznatron in 500 ccm Wasser. Setzt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen des Reagenz, so

geht die anfangs rothe Farbe bei Anwesenheit von Fixiernatron in Grün über. Zur Zerstörung von Fixiernatron, welches dabei in Natriumsulfat übergeht, wurde es wiederholt empfohlen, wird jedoch, da es die Negative oder Papiere leicht braun färbt, in der Praxis nicht verwendet.

Zur Regenerierung verdorbener Silberbäder empfiehlt H. W. Vogel eine Lösung von 1 Thl. Kaliumpermanganat in 100 Thle. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure (siehe S. 96).

Es wird ferner zur Verstärkung von Pigmentdrucken (Diapositiven) verwendet,[1]) wobei es in der Art wirkt, dass an den leimhältigen Stellen der Leim oxydiert und MnO_2 ausgeschieden wird. Zur Herstellung von Blitzpulvermischungen dient es gleichfalls wegen seiner Eigenschaft leicht Sauerstoff abzugeben. (Siehe S. 68).

Manganoxyd und Mangandioxyd sind lichtempfindlich. Wenn man Papier mit Kaliumpermanganatlösung behandelt färbt es sich braun, indem Manganoxyd resp. Dioxyd ausgeschieden wird. Belichtet man solches Papier längere Zeit in der Sonne, so wird es entfärbt, indem das braune Oxyd zu hellerem Oxydul reduziert wird.

Die Manganisalze sind ebenfalls meistens mehr oder weniger lichtempfindlich. Ein Verfahren zur Herstellung von Lichtbildern mit Hülfe von Mangansalzen haben die Gebr. Lumière in Lyon[2]) veröffentlicht. Dieselben verwenden ein Gemenge von milchsaurem und ameisensaurem Mangansalz zum Sensibilisieren des Papieres und zwar wird hierbei wie folgt verfahren:

In einem Kolben, welcher während der folgenden Operationen auf 15° C. Temperatur erhalten wird, werden in 50 ccm destilliertem Wasser 5 g Kaliumhypermanganat gelöst. Hierzu setzt man in kleinen Portionen 16 ccm Milchsäure vom spez. Gewichte 1,225 und 3 g Kaliumformiat. Hierauf filtriert man im Dunkelzimmer bei künstlichem Lichte und lässt auf der filtrierten Lösung schwach gelatiniertes Papier schwimmen. Nach einer Minute nimmt man es weg und trocknet an einem dunklen Orte. Kopiert wird unter einem Diapositiv und es dauert die Belichtung etwas länger als bei Verwendung von Albuminpapier. Sobald der Grund des Bildes sich vollkommeu entfärbt hat, taucht man die Kopie in eine 5%ige Lösung von salzsaurem Paraamidophenol, worin das Bild sehr schnell die gewünschte Kraft erreicht. Man wäscht nun den Ueberschuss der löslichen Salze aus und entfernt den schwach gelblichen Ton, den die Kopie angenommen hat, durch Behandeln mit einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure. Dann wird abermals gewaschen und hierauf die Kopie wie ein gewöhnlicher Silberdruck weiter behandelt. Die Drucke sind naturgemäss vollkommen lichtecht und daher auch sehr haltbar.

Eisen.

Symb. = Fe. AG. = 55,88 (56).

Findet sich gediegen nur als tellurisches Eisen (Meteoreisen), gebunden an Sauerstoff und Kohlensäure in seinen Erzen: „Rotheisenstein, Magneteisenstein, Spatheisenstein u. A.“ aus denen es mittels des Hoch-

---

[1]) Bull. Soc. franz. Photogr. 1875, S. 64.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 40 und dasselbe Jahrb. f. 1894, S. 197.

ofenprozesses nach vorhergegangenem „Rösten“ dieser Erze als Roheisen gewonnen wird.

Alle Eisensorten enthalten Kohlenstoff. Das Roh- oder Gusseisen enthält 2—6% Kohlenstoff, ist verhältnissmässig leicht schmelzbar (1100—1300° C.) und da es sehr spröde und hart ist, nicht schmiedbar. Man unterscheidet weisses, graues Roheisen und Spiegeleisen (manganreiches Roheisen). Aus dem Roheisen wird durch Entziehen von Kohlenstoff (Frischprozess, Puddlingverfahren) das kohlenstoffarme Schmiedeeisen hergestellt. Dasselbe enthält 0,2—0,6% Kohlenstoff, hat eine hellgraue Farbe und ein feinkörniges (Schmiedeeisen) bis faseriges Gefüge (Walzeisen). Eisen hat ein spez. Gewicht von 7—7,8.

Das Schmiedeeisen ist sehr schwer schmelzbar, (Schmp. 1800 bis 2250° C.) zähe und lässt sich schweissen und schmieden. Dadurch dass man entweder dem Schmiedeeisen wiederum eine gewisse Menge Kohlenstoff zuführt oder dem Roheisen nur einen gewissen Theil des Kohlenstoffs entzieht, erhält man Eisensorten von mittlerem Kohlenstoffgehalt (1—2%), sogenannten Stahl. Derselbe hat einen feinkörnigen Bruch, ist schweiss- und schmiedbar und schmilzt bei 1300—1800° C. Man unterscheidet nach der Herstellung Cementstahl (Gerbstahl und Tiegelgussstahl) und Bessemer resp. Siemens-Martinsstahl. Zu Aetzzwecken eignet sich nur der Cementstahl, da derselbe ein sehr gleichmässiges feinkörniges Gefüge hat. Als Aetzmittel dienen Gemische von Salpetersäure (1 Thl.), Essigsäure (4 Thl.) und Alkohol (1 Thl.) oder rauchende Salpetersäure (1 Thl.) und Essigsäure (5 Thl.) (eventuell mit Wasserzusatz).

Eisen wird vom Magnete angezogen, es wird beim Erhizten zu Oxyduloxyd (Eisenhammerschlag) oxydiert und rostet an feuchter Luft, indem Eisenoxydhydrat entsteht. Eisen löst sich in verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung, nebstbei entstehen Kohlenwasserstoffe; Salpetersäure löst es unter Bildung von Stickstoffoxyd. Taucht man Eisen in konzentrierte Salpetersäure und spült mit Wasser ab, so wird es von Salpetersäure nicht mehr angegriffen (Passivwerden des Eisens), was seinen Grund wahrscheinlich in dem Entstehen einer Oxydschichte an der Oberfläche hat.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen analog dem Mangan, nämlich Ferro- und Ferriverbindungen.

Ferroverbindungen.

Ferrooxyd (Eisenoxydul) FeO, MG. = 72, kann durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxydgas bei schwacher Rothgluth erhalten werden. Schwarzes Pulver, welches mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt.

Das Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $Fe(OH)_2$, MG. = 90, wird durch Fällung eines Ferrosalzes mit Kalilauge bei Abwesenheit von Sauerstoff als weisser Niederschlag erhalten; an der Luft geht es rasch in braunes Ferrihydroxyd über. Diese Oxydation wird durch rothes Licht begünstigt (Chastaigne). Es reduziert Silber und Gold aus den Lösungen ihrer Salze.

Die Ferrosalze (Eisenoxydulsalze) entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren, indem an Stelle von 2 Wasserstoffatomen ein Eisenatom tritt. Man kann dieselben auch durch Reduktion der Oxydsalze herstellen. Sie sind meist farblos oder, wenn wasserhältig, grünlich gefärbt, während die basischen Salze eine gelbrothe Farbe besitzen.

Die Lösungen der Ferrosalze in Wasser nehmen leicht aus der Luft Sauerstoff auf, sie entziehen denselben aber auch vielen Metallsalzen und reduzieren diese zu Metall. (Verwendung von Ferrosalzen als Entwickler — zur Fällung von Gold u. s. w.). Mit Alkalien und Alkalicarbonat geben sie weisse Niederschläge von Ferrooxydhydrat beziehungsweise Ferrocarbonat. Schwefelwasserstoff fällt in salzsaurer Lösung nicht. Schwefelammonium fällt schwarzes Ferrosulfid. Ferricyankalium giebt einen dunkelblauen, Ferrocyankalium einen weissen resp. hellblauen Niederschlag.

Ferronitrat (salpetersaures Eisenoxydul) $Fe(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, MG. = 288. Entsteht durch Umsetzung von Ferrosulfatlösung mit Blei-, Barium-, theilweise auch mit Kaliumnitratlösung. Grüne in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ferronitrat im Eisenentwickler für das nasse Kollodionverfahren begünstigt das Entstehen weisser Silberniederschläge.

Man verwendet deshalb Mischungen von Eisenvitriol, Bariumnitrat, Salpetersäure, Alkohol und Wasser zum Entwickeln von Ferrotypplatten. Da ein solcher Entwickler durch ausgeschiedenes Bariumsulfat getrübt ist, muss er filtriert werden; dies vermeidet man, indem man an Stelle von Bariumnitrat Kalisalpeter benutzt, welcher sich mit Eisenvitriol ebenfalls, wenn auch nicht vollkommen umsetzt. Ein solcher Entwickler besteht z. B. aus: Wasser 100 ccm, Eisenvitriol 2,5 g, Essigsäure 2, Alkohol 3 ccm, Kalisalpeter 1 g und 5 Tropfen Salpetersäure, Silbernitratlösung (1 : 10) 1 ccm. Monckhoven.[1])

Ferrocarbonat (kohlensaures Eisenoxydul) $FeCO_3$, MG. = 116, bildet als Mineral den Spatheisenstein und wird dargestellt, wenn man eine Eisenvitriollösung mit einem Alkalinitrate bei Luftausschluss fällt, weisser Niederschlag, der sich rasch bräunt, wenn er mit Luft in Berührung kommt, löslich in kohlesäurehältigem Wasser (Eisenquellen).

Wenn man auf fein vertheiltes Eisen bei hoher Temperatur Kohlenoxyd einwirken lässt, entsteht eine Verbindung von Ferropentacarbonyl, welche eine gelbliche Flüssigkeit darstellt. Ferropentacarbonyl ist lichtempfindlich, es bildet unter dem Einflusse des Lichtes goldgelbe Krystalle von Diferroheptacarbonyl $Fe_2(CO)_7$, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist[2]).

Ferrochlorid (Eisenchlorür) $FeCl_2$, MG. = 126,8 erhält man, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über erhitzte Eisenfeilspäne leitet, als weisse sublimierbare Masse; durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen erhält man in Wasser und Alkohol leicht lösliche grüne Krystalle von wasserhältigem Eisenchlorid $FeCl_2 + 4\,H_2O$, welche Verbindung man auch in gut ausgebildeten Krystallen durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid im Sonnenlichte darstellen kann. Ferrochlorid bildet sich auch beim Aetzen von Metallen mit

---

[1]) Traité gener. de Photogr. 1888, S. 71.

[2]) Photogr. Arch. 1895, S. 154.

Ferrichloridlösung. Cooper[1]) verwendet eine Lösung von Ferrochlorid in Wasser zur Herstellung eines kräftig wirkenden Oxalatentwicklers, indem er eine durch Digerieren von Eisenstücken mit Salzsäure in der Kälte bereitete Lösung von Ferrochlorid abstumpft und mit 3 Thl. Kaliumoxalatlösung (gesättigt) mischt. Eisenchlorürhältige Lösungen werden ferner zur Herstellung von Bädern für galvanische Verstählung von Kupferplatten verwendet.

Eisenfeilspäne im Ueberschusse geben mit Bromwasser das Ferrobromid $FeBr_2$, ist Brom im Ueberschusse, so entsteht Ferribromid (siehe dieses).

Ferrojodid FeJ_2 entsteht beim Behandeln von Eisenfeilspänen mit Jod. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung nimmt Jod auf. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung dient zur Darstellung von Kaliumjodid. (Siehe S. 47).

Ferrosulfit (Eisensulfit), $FeSO_3$, MG. = 136, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Eisen in wässeriger schwefeliger Säure im Vakuum eindampft oder das Salz mit Alkohol aus der Lösung fällt.

Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft und ist in Wasser nur wenig, leicht aber in wässeriger schwefeliger Säure löslich. Diese Lösung wirkt als Entwickler für Bromsilberbilder[2]). Carey Lea empfahl eine Lösung von Ferrosulfit als Zusatz zum Oxalatentwickler, um denselben haltbar zu machen.

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisensulfat, Eisenvitriol) $FeSO_4 + 7 H_2O$, MG. = 278. Entsteht beim Verwittern des gerösteten Schwefelkieses und wird durch Auslaugen und Eindampfen der Lösung erhalten; Eisenvitriol wird ferner bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen. Zur Darstellung im Kleinen löst man Eisenspäne in verdünnter Schwefelsäure und dampft die grüne Lösung ein.

Hellgrüne monokline Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen (1 Thl. Eisenvitriol benöthigt bei 10° C. 1,5 Thle., bei 100° C. 0,3 Thl. Wasser zur Lösung).

An trockener Luft verwittert der Eisenvitriol zu einem weissen Pulver. An feuchter Luft, sowie beim Stehen der Lösung bildet sich basisches Ferrisulfat. Erhitzt verliert er bei 100° C. 6 Moleküle Krystallwasser, das siebente erst bei 300° C. Beim Glühen „entwässerten" Eisenvitrioles zerfällt derselbe in Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldioxid:

$$2 FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

(Darstellung von rauchender Schwefelsäure siehe S. 25). Beständiger als das Ferrosulfat sind dessen Doppelsalze mit Kalium- und Ammoniumsulfat, welche schöne hellgrüne Krystalle darstellen und von denen das Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammonium) $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$, MG. = 392 an Stelle des Eisenvitriols zu photo-

[1]) Photogr. Arch. 1887, S. 359.
[2]) Brit. Journ. Photogr. — Photogr. Mitthl. 1898, II. Januar. S. 323.

graphischen Zwecken Verwendung fand (7 Thle. Eisenvitriol entsprechen 10 Thle. Ferroammoniumsulfat). Das Ammondoppelsalz wird dargestellt, indem man 139 Thle. Eisenvitriol und 66 Thle. Ammoniumsulfat in Wasser löst und nach dem Eindampfen auskrystallisieren lässt.

Eisenvitriol wird in der Photographie zur Herstellung von Entwicklern im nassen Kollodionverfahren (siehe dieses), sowie als Bestandtheil des Oxalat-Entwicklers (siehe Ferrooxalat) für Trockenplatten verwendet; derselbe soll möglichst rein sein. Er darf in Wasser gelöst keine trübe gelbbraune Lösung geben, sondern die Lösung soll klar blassgrün gefärbt sein und neutral oder schwach sauer reagieren. Das früher im Kollodionverfahren zu Porträtzwecken gerne benutzte Natrium- und Ammondoppelsalz findet heute nur eine geringe Verwendung.

Ferrophosphat (Eisenphosphat, phosphorsaures Eisenoxydul) $Fe_3(PO_4)_2$, MG. = 358, wird durch Fällung von Eisenvitriollösung mit Natriumphosphat als weisser, sich an der Luft rasch oxydierender und blau werdender Niederschlag erhalten.

Ferrosulfid (Eisensulfür, Schwefeleisen) FeS, MG. = 88, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel dargestellt; schwarze bis graue spröde Masse, dient zur Herstellung von Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium fällt sowohl aus Ferro- als auch aus Ferrisalzen schwarzes Ferrosulfid.

Ferriverbindungen.

Ferrioxyd (Eisenoxyd) Fe_2O_3, MG. = 160. Findet sich in der Natur als Rotheisenstein (Hämatit) und als Eisenglanz.

Es entsteht bei Glühen der Sauerstoffverbindungen, sowie des Eisenvitriols (Darstellung im Grossen) als dunkelrothes Pulver (Colcothar, caput mortuum). Feinstes pulveriges Eisenoxyd wird als Poliermittel (Rouge) für Glas- und Metallplatten, ferner zur Herstellung von Oel- und Wasserfarben: Engelroth, Indianisch Roth (zum Abdecken von Negativen benutzt), sowie von Druckfarben für Buch- und Steindruck verwendet.

Da Eisenoxyd mit Glasflüssen gefärbte Gläser liefert, dient es auch zum Färben von Glas und als Porzellanfarbe (Emailfarbe).

Ferrihydroxyd, Ferrioxydhydrat, Eisenoxydhydrat) $Fe_2(OH)_6$, MG. = 214. Entsteht beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit einem Alkali oder mit Ammoniak als brauner flockiger Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser in das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$ übergeht. Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in Ferrichlorid- oder Ferriacetatlösung. Es wird zur Herstellung von Ferrioxalat und Ferricitrat verwendet.

Ferroferrioxyd (Eisenoxyduloxyd) Fe_3O_4, MG. = 232, findet sich in der Natur krystallisiert als Magneteisenstein; künstlich wird es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen dargestellt, grauschwarze Masse (Eisenhammerschlag).

Das Ferrihydroxyd ist ähnlich den anderen Sesquioxyden eine schwache Base, welche mit Kohlensäure und schwefeliger Säure keine Salze bildet. Die Ferrisalze erhält man durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Säuren oder durch Oxydation der Ferrosalze mittels Chlor, Salpetersäure u. s. w.

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Sie besitzen eine weisse oder gelbbraune Farbe und reagieren in wässeriger Lösung meistens sauer. Mit Alkalien und Alkalicarbonaten geben sie braune Niederschläge von Ferrihydroxyd, welches im Ueberschusse von Kalilauge unlöslich ist. Durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung werden sie nicht gefällt, sondern unter Schwefelabscheidung reduziert:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S.$$

Schwefelammonium fällt nach erfolgter Reduktion zu Ferrosalzen schwarzes Ferrosulfid. Gelbes Blutlaugensalz giebt einen blauen Niederschlag; rothes Blutlaugensalz fällt nicht, sondern bräunt die Lösung von Ferrisalzen. Rhodanide (Kalium- oder Ammoniumrhodanid) bewirken eine blutrothe Färbung, Gerbsäure und Gallussäure erzeugen schwarze Niederschläge resp. Färbungen.

Ferrichlorid (Eisenchlorid, Eisensesquichlorid) Fe_2Cl_6, MG. = 324,4. Im wasserfreien Zustande wird es durch Erwärmen von Eisenspänen im Chlorstrome in Form braungrüner, metallglänzender Schuppen erhalten, welche an der Luft zerfliessen. Durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Ferrochloridlösung bleibt beim Verdampfen derselben das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$ als gelbe krystallinische Masse übrig. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft wird es theilweise zersetzt und es hinterbleibt ein Gemenge von Ferrichlorid und Ferrioxyd.

Ferrichlorid wird bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte reduziert, es entsteht Ferrochlorid, so z. B. in alkoholischer und ätherischer Lösung Gehlen[1]), auf Papier (Herschel), in Gemischen mit gewissen organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure), mit Glycerin, Alloxantin (Poitivin)[2]). Es findet deshalb Verwendung in der Cyanotypie (siehe diese).

Das Ferrichlorid findet ferner Verwendung zum Aetzen von Metallen (Kupfer, Messing, Eisen) indem es sich mit denselben in der Weise umsetzt, dass Ferrochlorid und Chlormetall entstehen z. B.:

$$2\,Cu + Fe_2Cl_6 = Cu_2Cl_2 + 2\,FeCl_2.$$

Man benutzt es vornehmlich zum Aetzen von Kupfer- nnd Messingplatten, für die Zwecke der Heliogravure und des Kupferemailverfahrens. Zu ersterem Zwecke soll nach den Angaben einiger Autoren das Ferrichlorid möglichst frei von überschüssiger Salzsäure sein. Dies erreicht man nach Weissenberger[3]) in der Weise, dass man zur Lösung des Ferrichlorides frisch gefälltes Ferrihydroxyd setzt, welches die überschüssige Salzsäure neutralisiert. Andere Heliographen empfehlen

[1]) Dinglers Polyt. Journ., Bd. 179, S. 68.
[2]) „ „ „ Bd. 159, S. 144.
[3]) Photogr. Corresp. 1890. S. 402.

gerade das Gegentheil, nämlich den Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure zur Ferrichloridlösung. (Geymet[1]), Blaney[2]) u. A.).

Eisenchloridlösungen wirken gerbend auf Gelatine ein; je konzentrierter die Lösungen sind, desto kräftiger ist diese Wirkung. Man beginnt deshalb beim Heliogravureverfahren das Aetzen der vom Pigmentbilde bedeckten Platte mit einer konzentrierten Lösung, welche nur an den blanken, sowie jenen Stellen, wo die Leimschichte äusserst dünn ist zur Wirkung auf die Kupferplatte gelangt, worauf die Platte in mehreren aufeinanderfolgenden Bädern, welche einen steigenden Grad von Verdünnung aufweisen und daher immer leichter die Leimschichte zu durchdringen vermögen, fertig geätzt wird.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien werden 4 Bäder deren Konzentration den Dichten von 1,400, 1,370, 1,340 und 1,300 entspricht zur Aetzung von Heliogravureplatten verwendet. Für die Zwecke des Kupferemailprozesses (siehe diesen) ist ein kleiner Ueberschuss an Salzsäure unschädlich, man verwendet für Kupferplatten Ferrichloridlösungen von 36—38, für Messingplatten am besten gebrauchte Bäder von 38—40° Be.

Zum Aetzen von Zinkplatten verwendet man alkoholische Lösungen von Ferrichlorid (25° Be.) welchen man 1—2% Citronensäure zusetzt. (Siehe kaltes Emailverfahren).

Wird eine durch Eisenchlorid gegerbte Gelatineschichte belichtet, so wird das Ferrisalz dabei zu Ferrosalz reduziert, welches keine gerbende Wirkung auf Gelatine besitzt und man kann daher, wenn die Belichtung unter einer Matrize geschah, durch Behandeln mit warmem Wasser die belichteten Stellen lösen. Man erhält auf diese Weise eine Druckplatte, welche je nachdem ein Negativ oder ein Positiv zur Herstellung verwendet wurde, eine Hochdruck oder eine Tiefdruckplatte darstellt. J. Husnik[3]).

Den Zusammenhang zwischen spez. Gewicht und Gehalt an Ferrichlorid bei 17,5° C. giebt folgende Tabelle von Franz[4]):

Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$	Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$	Spez. Gew.	Proz. $Fe^2 Cl^6$
1,0146	2	1,1746	22	1,3870	42
1,0292	4	1,1950	24	1,4118	44
1,0439	6	1,2155	26	1,4367	46
1,0587	8	1,2365	28	1,4617	48
1,0734	10	1,2568	30	1,4867	50
1,0894	12	1,2778	32	1.5153	52
1,1054	14	1,2988	34	1,5439	54
1,1215	16	1,3199	36	1,5729	56
1,1378	18	1,3411	38	1,6023	58
1,1542	20	1,3622	40	1,6317	60

Ferribromid (Eisenbromid) $Fe_2 Br_6$, MG. = 590,8, wird erhalten durch Verdampfen der Lösung von Eisen in überschüssigen Bromwasser zur Trockene. Dunkelbraune Krystalle.

[1]) Traité pract. de gravure, Paris 1887.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 578.
[3]) Die Heliographie, 1878, S. 90.
[4]) Eders Handb. d. Photogr. Bd. IV, III. Th. 1896, S. 516.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) $Fe_2(SO_4)_3$, MG. = 400. Entsteht, wenn eine Schwefelsäure-Eisenvitriollösung mit Salpetersäure oxydiert wird; weisses Pulver, langsam in Wasser löslich. Die bräunliche Lösung reagiert sauer, wird beim Erwärmen dunkelroth und setzt sich mit Metallen nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + \overset{II}{M} = \overset{II}{M} SO_4 + 2 Fe SO_4$$

um. Da diese Reaktion ohne Gasentwicklung vor sich geht, würden sich Ferrisulfatlösungen gut als Aetzflüssigkeiten für verschiedene Metalle eignen, aber der Prozess verläuft zu langsam, dagegen sind solche Lösungen als „Reinätze“ gut zu verwenden (Valenta)[1].

Le Roy[2]) empfiehlt es als Verzögerer bei der Entwicklung von Bromsilbergelatinetrockenplatten mit dem Oxalatentwickler.

Dunér[3]) beobachtete, dass oxydierte Eisenvitriollösungen sich bei langer Belichtung desoxydieren. Ferrisulfat in alkoholischer Lösung ist lichtbeständig.

Kaliumferrisulfat (Eisenalaun) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2 SO_4 + 24 H_2 O$, MG, = 1006, wird dargestellt durch Oxydation von 28 Thl. Eisenvitriol und 5 Thl Schwefelsäure mit Salpetersäure und Zusatz von 8,75 Thl. Kaliumsulfat. Hellviolette Krystalle, welche sich in 5 Thl. Wasser lösen. Das analoge Ammoniumsalz Eisenammoniumalaun (offizieller Name „Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum) krystallisiert leichter, ist beständiger und wird als neutrales Ferrisalz ebenso wie der Eisenalaun zur Herstellung von Ferrihydroxyd resp. Ferrioxalat für die Zwecke der Platinotypie verwendet.

Monckhoven empfiehlt Eisenammoniumalaun zum Verstärken von Pigmentbildern (Diapositive), indem das Bild 5 Minuten in ein Bad aus 0,4 %iger Eisenammoniumalaunlösung, dann (10 Minuten) in eine 0,2 %ige Sodalösung und endlich in eine 0,1 %ige Lösung von Gallussäure in Wasser gebracht wird.

Durch Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter erhält man Kaliumferrat (eisensaures Kalium) $K_2 Fe O_4$.

Die Lichtempfindlichkeit der Ferrisalze im Vereine mit verschiedenen organischen Substanzen wird in der Photographie vielfach zur Herstellung von Bildern benutzt. Bei der Belichtung der betreffenden Eisenoxydsalze entsteht stets eine Ferroverbindung und man kann nun entweder durch Umwandlung des Ferrisalzes in den unbelichteten Stellen der Schicht oder jener des Ferrosalzes photographische Bilder herstellen. In die erste Gruppe von Verfahren gehört z. B. die Herstellung von Eisenoxydbildern, welche mit Gerb- oder Gallussäure geschwärzt werden, der Pelletsche Gummieisenprozess u. A. Zur zweiten Gruppe kann die Herstellung von Jodstärkebildern (durch Zersetzung von Ferrichlorid wird aus Kaliumjodid Jod frei, welches an den belichteten Stellen blaue Jodstärke bildet) die Chrysotypie, die Cyanotypie, die Herstellung von Chromsuperoxydbildern, der Eisenemailprozess, die Platinotypie, der Similiplatinprozess, die Kalitypie, das Sepialichtpauseverfahren u. A. gerechnet werden. Wir kommen am betreffenden Orte auf diese Verfahren zurück.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1897, S. 344.

[2]) Bull. de. la. Soc. franc. 1895, S. 594.

[3]) Photogr. Arch. 1890, S. 295.

Kobalt.

Symb. = Co. AG. = 59,4.

Das Kobalt ist ein röthlichweisses Metall; es ist schwer schmelzbar und wird ähnlich dem Eisen vom Magnete angezogen. Das Kobalt kommt in der Natur nicht gediegen vor, sondern stets in Verbindung mit anderen Elementen z. B. mit Arsen als Speiskobalt, mit Arsen und Schwefel als Glanzkobalt. Es hat das spez. Gew. 8,5, ist in verdünnten Säuren (Salz-, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung löslich. Das Kobalt liefert schön gefärbte Verbindungen, Glasflüssen ertheilt es eine intensiv blaue Färbung[1]); so gefärbtes feinstgepulvertes Glas wird unter dem Namen „Smalte“ als Farbe verwendet. Geschmolzener Borax (Boraxperle) löst Kobaltoxyd und färbt sich gleichfalls blau, welche Reaktion zur Erkennung selbst kleiner Mengen Kobalt dient.

Metallisches Kobalt in Form von gegossenen und gewalzten Platten dient als Anode beim Ueberziehen von Kupferdruckplatten mit einer dünnen Kobaltschichte an Stelle des Verstählens, vor dem es den Vorzug hat, dass die Schichte bei grosser Härte sehr zähe haftet.

Das Kobalt bildet analog dem Eisen zwei Reihen von Verbindungen Kobalto- oder Oxydulverbindungen und Kobalti- oder Oxydverbindungen. Die ersteren sind sehr beständig, im wasserhaltigen Zustande röthlich, im wasserfreien dagegen blau gefärbt.

Kobaltoxydulverbindungen.

Kobaltooxyd (Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd) CoO, MG. = 75,4, wird durch gelindes Glühen des Carbonates oder Kobalthydroxyduls bei Luftabschluss als olivengrünes Pulver erhalten.

An der Luft geglüht nimmt es Sauerstoff auf und geht in Oxyduloxyd Co_3O_4 über. Das Monoxyd ist in Säuren unter Bildung von Oxydulsalzen löslich, während das Oxyduloxyd ein schwarzes in kochender Salz- und Salpetersäure, sowie in Königswasser unlösliches Pulver darstellt, das sich aber leicht beim Schmelzen mit Natriumdisulfat mit blauer Farbe löst. Beide Oxyde werden zur Herstellung von Smalte in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Die Kobalto- (Oxydul-) Salze entstehen durch Auflösen des Monoxydes resp. Hydroxyduls oder Carbonates in den betreffenden Säuren. Die löslichen Salze geben mit Wasser rothe sauer reagierende Lösungen und werden beim Glühen mit Ausnahme des Kobaltosulfates zersetzt.

Aus der wässerigen Lösung der Kobaltosalze fällt Kalilauge einen blauen, an der Luft grün und graublau werdenden Niederschlag von basischem Salz; heisse Kalilauge fällt einen blassrothen Niederschlag von Kobaltohydroxyd (Kobalthydroxydul) $Co(OH)_2$, MG. = 93,4,

---

[1]) Kobaltglas lässt die violetten und blauen Strahlen des Spektrums durch und in geringer Menge auch die gelbrothen zwischen C und D, absorbiert aber alles übrige, deshalb ist es möglich, mittels eines Kobaltglases die violette Färbung der Flamme durch Kalisalze, wenn gleichzeitig Natrium vorhanden ist, zu sehen.

welcher sich an der Luft rasch oxydiert. Ammoniak erzeugt den gleichen Niederschlag wie Kalilauge; derselbe ist aber im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, wobei eine braune Flüssigkeit entsteht, welche an der Luft nachdunkelt und endlich roth wird. Pottasche erzeugt einen pfirsichrothen Niederschlag von basischem Carbonat. Ferrocyankalium bewirkt einen hellgrünen, Ferricyankalium einen rothbraunen, Cyankalium einen bräunlichen und Oxalsäure einen rosenrothen Niederschlag.

Kobaltonitrat (salpetersaures Kobaltoxydul) $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$, MG. = 291,4. Zerfliessliche rothe Krystalle, welche beim Glühen Kobaltoxyd geben.

Kobaltochlorid (Kobaltchlorür) $CoCl_2 + 6 H_2O$, MG. = 238,2 wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und bildet blassrothe Krystalle. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und geht in das wasserfreie blaue Salz über. Man macht von dieser Eigenschaft Gebrauch bei der sogenannten sympathetischen Tinte, bei Herstellung von Wetterbildern, Wetterblumen u. dergl.

Kobaltosulfat (schwefelsaures Kobaltoxydul) $CoSO_4 + 7H_2O$, MG. = 281,4 krystallisiert in dunkelrothen mit Eisenvitriol isomorphen Krystallen und bildet gleich diesem mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Es wird zur Herstellung von galvanischen Bädern zur Verkobaltung von Kupferdruckplatten verwendet.

Ein solches Bad erhält man durch Auflösen von 15 Thl. Salmiak und 10 Thl. Kobaltosulfat in 1000 Thl. Wasser. Ein ähnliches Bad für Kupferdruckplatten empfahl C. Hitzemann[1]), dasselbe besteht aus 10 Thl. Kobaltsulfat, 25 Thl. Salmiak und 1000 Thl. Wasser. Es wird warm bei 40—50° C. angewendet.

Kobaltosulfid (Kobaltsulfür) CoS, MG. = 91,4, wird durch Schwefelalkalien aus der neutralen Lösung der Kobaltsalze als schwarzer in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag gefällt.

Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Thonerde erhält man eine dunkelblaue Masse: Thenards Blau, Kobaltultramarin. Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Zinksalzen erhält man eine grüne Farbe: Grüner Zinnober.

Die Smalte (siehe oben) wird durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz erhalten, wobei sich die das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle Wismuth, Arsen und namentlich Nickel als metallischer Regulus abscheiden; dieser, die „Kobaltspeise“, dient als Rohmaterial zur Nickelgewinnung.

Kobaltoxydverbindungen.

Kobaltioxyd (Kobaltoxyd) Co_2O_3, MG. = 166,8, hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das beim Glühen an der Luft in das Oxyduloxyd Co_3O_4, bei Weissgluth in Kobaltoxydul CoO übergeht.

Das Hydroxyd $Co(OH)_6$ scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltosalzes als brauner Niederschlag aus.

Beim Behandeln des Hydroxydes mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure erhält man stets das betreffende Kobaltosalz.

---

[1]) Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1888, S. 502.

Mit Ammoniak vermag das Kobalt eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen zu bilden, in denen es in der Oxydstufe enthalten ist. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. Es sind dies die Roseokobalt-, Purpureokobalt- und Luteokobalt-Verbindungen.

Die Kobaltisalze sind analog den Ferrisalzen und Manganisalzen lichtempfindlich, insbesondere gilt dies für die organischen Salze. Einige derselben lassen sich zur Herstellung photographischer Kopien verwenden.

Die Gebrüder Lumière[1]) in Lyon stellen zu diesem Behufe durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Natriumsuperoxyd Kobaltoxyhydrat her, dasselbe wird mit warmem Wasser gewaschen, dann gesammelt und mit einer gesättigten Oxalsäurelösung behandelt. Nach einigen Stunden wird die resultierende grüne Lösung zur Sensibilisirung von galatiniertem Papier benutzt. Die Papiere werden im Dunkeln getrocknet und unter einem Negative belichtet. Die Reduktion des Kobaltoxydsalzes geht sehr schnell von statten, das Papier kopiert in Folge dessen viel rascher als eines der gebräuchlichen Silberdruckpapiere.

Man behandelt es mit einer 5 $^0/_0$igen Lösung von rothem Blutlaugensalz in Wasser, wäscht gründlich aus und führt sodann das hellrothe schwache Bild von Kobalteisencyanid mittels Schwefelkaliumlösung, in schwarzes Schwefelkobalt über. Die Abdrücke sind billig herzustellen und sehr beständig.

Nickel.

Symb. = Ni. AG. = 58,7.

Findet sich in der Natur als Nickelglanz ($Ni As_2 Ni S_2$) Kupfernickel (Arsennickel) und neben Kobalt im Meteoreisen. Es hat das spez. Gew. = 8,8 und ist ein weisses, sehr glänzendes, hartes Metall, welches sich hämmern lässt und vom Magnete angezogen wird. Es zeigt einige dem Eisen im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften, ist aber gegenüber dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit weit widerstandsfähiger als jenes; von Salz- und Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, von Salpetersäure leicht gelöst.

Die Verbindungen des Nickels sind vorherrschend Oxydulverbindungen. Das Nickeloxyd $Ni_2 O_3$ bildet keine entsprechenden Salze.

Das metallische Nickel findet in den photomechanischen Druckverfahren Verwendung zur Herstellung von Anoden für galvanische Vernickelung von Druckplatten; insbesondere Zinkclichées werden durch Vernickeln widerstandsfähiger gemacht. Clichées aus reinem Nickel sollen eine ausserordentlich grosse Zahl von Drucken aushalten und deshalb trotz der grösseren Kosten sich bewähren[2]).

Es findet ferner Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Gebrauchsgegenständen und von Legierungen z. B. Neusilber (Argentan), welches aus 50 Cu, 25 Zn und 25 Ni besteht, eine weisse Farbe besitzt und zur Herstellung von Blech, Draht u. s. w. verwendet wird.

---

[1]) Photogr. Arch. 1893, S. 218. Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 60, und f. 1894, S. 203.

[2]) Papier-Ztg. 1895, S. 2870

Nickeloxydul (Nickelmonoxyd) NiO, MG. = 74,7 entsteht beim Erhitzen des Carbonates oder Nitrates unter Luftabschluss und bildet grauschwarze metallglänzende Körner. Es geht an der Luft erhitzt in Nickeloxyd Ni_2O_3 über.

Aus Nickelsalzlösungen fällt Kalilauge einen hellgrünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$, MG. = 92,7, welches in Ammoniak ähnlich dem Cuprohydroxyd mit blauer Farbe löslich ist.

Das Nickeloxydul bildet eine Reihe von Salzen, welche im wasserhältigen Zustande grün, im wasserfreien gelb gefärbt und sehr beständig sind. Zu den löslichen Salzen gehört das Chlorür, Nitrat und Sulfat, während das Carbonat, Phosphat und Borat unlöslich sind. Die Nickelverbindungen geben mit Borax geschmolzen eine röthliche Perle. Die Lösungen der Salze werden von Kalilauge apfelgrün gefällt, dieser Niederschlag von $Ni(OH)_2$ löts sich nicht in überschüssiger Kalilauge, wohl aber in Ammoniak mit blauer Farbe. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Nickelsalze einen hellgrünen Niederschlag von basischem Nickelcarbonat, welcher im Ueberschusse von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit blauer Farbe löslich ist. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen hellgrünen, rothes Blutlaugensalz einen lichtbraunen Niederschlag.

Nickelchlorür (Chlornickel) $NiCl_2 + 6H_2O$, MG. = 237,5, entsteht, wenn Nickel in Salpeter-Salzsäure gelöst wird. Grüne Krystalle, welche beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden. Eine Lösung von 1 Thl. Nickelchlorür in 10 Thle. Wasser kann zum Grünfärben von mit dem Bleiverstärker behandelten Bromsilbergelatinebildern dienen, ferner können solche Lösungen als Lichtfilter für mikrophotographische Zwecke verwendet werden.

Nickeljodür (Jodnickel) NiJ_2, MG. = 311,7, entsteht, wenn Nickelpulver im Joddampfe erhitzt wird, — glänzende schwarzgrüne Blättchen, in Wasser mit grüner Farbe löslich.

Nickelsulfat (schwefelsaures Nickeloxydul) $NiSO_4 + 7H_2O$, MG. = 280,7. Durch Lösen von Nickel in salpetersäurehältiger Schwefelsäure und Krystallisierenlassen wird es in Form dunkelgrüner Krystalle erhalten, welche in Alkohol unlöslich sind, sich in Wasser aber leicht mit grüner Farblösen und beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren.

Mit Alkalisulfaten erhält man aus wässerigen Lösungen grüne Doppelsalze, welche der Formel $NiSO_4 \cdot \overset{I}{M}SO_4 + 6H_2O$ entsprechen.

Gegen überschüssiges Ammoniak verhält sich eine Nickelsulfatlösung ähnlich wie eine Cuprosulfatlösung; man erhält eine blaue Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak $NiSO_4 \cdot 2NH_3$, welche beim Verdunstenlassen dunkelblaue Krystalle liefert.

Das Nickelsulfat, wird ebenso wie die Doppelsalze zu galvanoplastischen Zwecken verwendet.

Für Zinkclichées eignet sich nach Volkmer[1]) folgendes Vernicklungsbad: Nickelsulfat 5 Thl., Salmiak $1-1\frac{1}{2}$ Thl. und Wasser 45 Thl.

Nickelsulfür NiS, MG. = 90,7, wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Schwefelammonium als schwarzbrauner Niederschlag gefällt.

Gruppe des Chrom.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Chrom.

Symb. = Cr. AG. = 52,0.

Das Chrom ist in der Natur nicht sehr verbreitet; das wichtigste Erz zur Gewinnung von Chrompräparaten ist der Chromeisenstein $Cr_2O_3 \cdot FeO$. Die Verbindungen des Chroms sind gefärbt und finden daher auch vielfach als Farbmaterialien Verwendung. Das Metall wird durch Glühen eines Gemenges von Chromchlorid mit Natrium als graues krystallinisches Pulver erhalten, welches sehr hart und spröde ist und vom Magnet angezogen wird. Der Schmelzpunkt des Chroms ist ein höherer als jener des Platins, sein spez. Gewicht = 5,9.

Mit Sauerstoff verbindet es sich in mehreren Verhältnissen, von diesen Verbindungen sind das Monoxyd, CrO und das Sesquioxyd Cr_2O_3, Basen, welche den Oxyden des Eisens entsprechen und wie diese sich untereinander zu einem Oxyduloxyd Cr_3O_4 verbinden.

Das Chromtrioxyd CrO_3 ist das Anhydrid einer Säure, der Chromsäure, welche gefärbte Salze bildet.

Chromoverbindungen.

Die Verbindungen dieser Reihe sind, da dieselben mit Begierde Sauerstoff aufnehmen und in Chromiverbindungen übergehen nur wenig bekannt. Die Chromosalze (Chromoxydulsalze) haben eine weisse, blaue oder rothe Farbe, sind wenig oder gar nicht löslich und wirken als kräftige Reduktionsmittel. Sie werden aus ihren Lösungen durch Kalilauge als braunes Chromohydroxyd gefällt. Ammoniak giebt einen blauen Niederschlag, welcher an der Luft rasch grün wird. Schwefelkalium fällt schwarzes Chromosulfid, gelbes Blutlaugensalz giebt einen hellgrünen Niederschlag.

Chromochlorid $CrCl_2$ oder Cr_2Cl_4, MG. = 122,8 (resp. 245,6), wird durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromichlorid erhalten. Weisse Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Wenn man zu einer Lösung von Chromochlorid Kalilauge setzt, fällt ein gelber Niederschlag von Chromohydroxyd $Cr(OH)_2$ heraus, welches sich leicht oxydiert und beim Erhitzen im Chromoxyd, Wasserstoff und

---

[1]) Eders Jahrb. f. 1891, S. 278.

Wasser zerfällt. Schwefelammonium fällt aus Chromsalzlösungen schwarzes Chromosulfid (Chromsulfür) CrS.

Chromiverbindungen.

Ammoniak fällt aus der Lösung eines Chromisalzes grünes Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust in Chromioxyd (Chromoxyd, Chromsesquioxyd) Cr_2O_3, MG. = 152, übergeht. Dasselbe bildet ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches die Eigenschaft besitzt, Glasflüsse, denen es zugesetzt wird, grün zu färben und deshalb zum Färben des Glases und in der Porzellanmalerei Verwendung findet. Ein Gemenge von Chromioxyd und Hydroxyd $Cr_2O_3 + Cr_2(OH)_6$ erhält man, wenn man Kaliumdichromat mit Bortrioxyd gemengt glüht und die Masse mit Wasser auslaugt, als prachtvoll feurig grünes Pulver, welches unter dem Namen Chromgrün (Guignets Grün) an Stelle des giftigen Schweinfurter Grüns als Maler- und Druckfarbe verwendet wird. Das Chromgrün kann durch Einführung von Thonerde beliebig nüanciert werden. Armendon stellt Chromgrün durch Erhitzen eines Gemenges von krystallisiertem Ammoniumphosphat und Kaliumdichromat auf 200° C. und Auslaugen der Masse mit Wasser dar.

Die Chromisalze (Chromoxydsalze) haben eine grüne oder violette Farbe. Die konzentrierten Lösungen derselben sind entweder tiefroth oder grün gefärbt. Die löslichen Chromisalze reagieren sauer und besitzen einen herben zusammenziehenden Geschmack.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Chromisalze blaugrünes Chromihydroxyd, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, sich aber beim Erhitzen der grünen Lösung wiederum abscheidet; desgleichen wird es aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Chlorammonium ausgeschieden, durch Bleisuperoxyd aber in Chromsäure verwandelt; auf Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen Reaktion entsteht sodann ein gelber Niederschlag von Bleichromat. Ammoniak fällt Chromisalzlösungen und giebt einen im Ueberschusse des Fällungsmittels mit rother Farbe löslichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen wieder ausgeschieden wird.

Chromichlorid Cr_2Cl_6, MG. = 316,4, wird dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Kohle. Violette in Wasser schwer lösliche schuppenförmige Krystalle.

Chromisulfat (schwefelsaures Chromoxyd) $Cr_2(SO_4)_3$, MG. = 392, erhält man durch Auflösen des Hydroxydes in Schwefelsäure, es krystallisiert in kleinen blauvioletten Octaedern, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung wird beim Erhitzen grün, indem ein basisches Salz und freie Säure entstehen. Bei längerem Stehen geht die grüne Farbe wieder in die normale violette der Lösung über. Aehnlich verhalten sich auch andere Chromisalze.

Mit den Alkalisulfaten bildet das Chromisulfat Doppelsalze, die Chromalaune, von denen der Kaliumchromalaun (Chromalaun) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, MG. = 998, in der Photographie und den photomechanischen Druckverfahren Verwendung findet.

Derselde wird dargestellt, indem man eine Schwefelsäure enthaltende Lösung von Kaliumdichromat mit Alkohol versetzt, dabei färbt sich die Flüssigkeit grün, der Alkohol wird oxydiert und man erhält beim Eindampfen und Stehenlassen der Lösung dunkelviolette Octaeder von Chromalaun, welche in Wasser im Verhältnisse von 1 : 7 löslich sind.

Chromalaun wirkt auf Gelatine stark gerbend ein und findet deshalb in der Chromatphotographie, sowie zum Härten von Emulsionen Anwendung. (Ein halbes Prozent des Gewichtes an Gelatine erhöht den Schmelzpunkt einer Emulsion um 7^0 — Burton). Gelatine-Chromalaunlösung wird als Unterguss für Gelatineplatten, um das Kräuseln zu verhindern, verwendet.

H. W. Vogel empfiehlt zu diesem Zwecke Gelatine 1 Thl. in Wasser 300 Thle. zu lösen und die filtrierte warme Lösung mit Chromalaunlösung (1 : 50) 5 Thle. zu versetzen. Ein Zusatz von etwas Carbolsäure macht die Lösung wochenlang haltbar. Berold[1]) beschreibt ein Verfahren mit Chromalaun zum Ablösen der Schichte von Gelatinenegativen, für welchen Zweck jedoch das einfachere und sicherer arbeitende Verfahren mit Formaldehyd (siehe dieses) vorzuziehen ist.

Der Chromalaun des Handels enthält häufig Schwefelsäure, was seiner Verwendung zum genannten Zwecke hinderlich ist. Man bereitet sich nach Burton[2]) eine für photographische Zwecke geeignete Chromalaunlösung, wenn man 5 Thle. Chromalaun in 100 Thlen. Wasser löst, Ammoniak bis zur Neutralisation zufügt und filtriert. Spiller[3]) pulverisiert den Chromalaun und wäscht mit Alkohol, welcher die freie Schwefelsäure in Lösung bringt.

Chromsäureverbindungen.

Wird Chromoxyd mit Salpeter und Pottasche geschmolzen, so erhält man eine gelbe Schmelze, welche sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst und Kaliumchromat enthält.

Die den Chromaten zu Grunde liegende Säure, die Chromsäure H_2CrO_4, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, da sie ähnlich der Kohlensäure beim Ausscheiden sogleich in Wasser und das Anhydrid CrO_3 zerfällt. Die Chromsäure bildet keine sauren Salze, wohl aber ausser den normalen Salzen $\overset{II}{M}CrO_4$ noch Polychromate, welche sich von den Polychromsäuren ableiten, die im freien Zustande nicht existieren, aber durch Kondensation mehrerer Chromsäuremoleküle entstanden gedacht werden können.

K_2CrO_3 (Kaliumchromat) $K_2Cr_2O_7$ (Kaliumdichromat) $K_2Cr_3O_{10}$ (Kaliumtrichromat) u. s. w.

Die Chromate sind zumeist gelb oder orange gefärbt; in Wasser sind nur wenige löslich, beim Glühen werden sie zersetzt. Aus den Lösungen der Chromate in Wasser fällen Bleisalze einen gelben Niederschlag von Bleichromat, welcher in Kalilauge löslich ist und durch Säuren

[1]) Photogr. Mitthl. Bd. 31 1895, S. 305.
[2]) Photogr. Arch. 1888, S. 155.
[3]) Photogr. News 1888, S. 314.

aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Silbernitrat fällt rothes Silberchromat und Quecksilbernitrat ziegelrothes Mercurochromat. Eine charakteristische Reaktion auf die Gegenwart von Chromsäure ist folgende: giebt man zu einer verdünnten sauren Wasserstoffsuperoxydlösung etwas Aether und die zu prüfende Lösung, so tritt bei Gegenwart von Chromaten eine Blaufärbung des Aethers in Folge Bildung von Ueberchromsäure ein.

Die Chromsäure bildet Chloranhydride, z. B. das Chromylchlorid (Chromoxychlorid) $Cr O_2 Cl_2$, MG. = 154,8, welches beim Erhitzen von Kaliumdichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure entsteht. Dieser Körper stellt eine blutrothe Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht. Durch Ueberleiten von Wasserstoff über das erwärmte Präparat und Verbrennen des mit den Dämpfen geschwängerten Wasserstoffgases mit Sauerstoff im Linnemann'schen Gebläse erhält man ein sehr aktinisches weisses Licht (Chromchloridlicht von Monckhoven).

Chromtrioxyd (Chromsäureanhydrid) $Cr O_3$, MG. = 100 wird dargestellt, indem man 300 g Kaliumdichromat mit 500 ccm Wasser und 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt bis dasselbe gelöst ist und nun langsam abkühlen lässt. Nach Verlauf einiger Stunden kann das auskrystallisierte Kaliumdisulfat von der Mutterlauge getrennt werden; man wäscht mit sehr wenig Wasser nach, dampft etwas ein und setzt dann dem Filtrate bei 80—90° C. 100 ccm Schwefelsäure und soviel Wasser zu, dass das ausgeschiedene Chromtrioxyd eben wieder gelöst wird. Man lässt 10—12 Stunden stehen, giesst die Mutterlauge von den Chromtrioxydkrystallen ab, dampft von neuem ein u. s. w. Das Chromtrioxyd wird auf eine poröse Thonplatte gebracht, zuletzt mit reiner Salpetersäure gewaschen und in einer Porzellanschale getrocknet.

Das Chromtrioxyd bildet dunkelcarminrothe, lange nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, Aether, Essigsäure, Schwefel- und Salpetersäure lösen. Chromtrioxyd wird beim Erhitzen auf 250° C. dunkel gefärbt, indem es sich unter Sauerstoffabgabe in $Cr_2 O_3$ verwandelt:

$$2 Cr O_3 = Cr_2 O_3 + O_3.$$

Es wirkt stark oxydierend und zerstört organische Stoffe. Mit starkem Alkohol übergossen verpufft es, mit Salzsäure giebt es Chlor, mit Schwefelsäure erhitzt wird Sauerstoff frei. Auf 300° an der Luft erhitzt entsteht das Chromsuperoxyd $Cr_5 O_9$, blauviolette säulenförmige Krystalle, welche stark magnetisch sind und mit Aetzkali geschmolzen Chromsäure und Chromoxyd geben.

Die Chromsäure besitzt die Eigenschaft Leim auch im Dunklen unlöslich zu machen. Sie wird in wässeriger Lösung (1 : 20) als Aetzflüssigkeit in der Zinkotypie angewendet, dient ferner als Zusatz zur Präparationsflüssigkeit bei verschiedenen Chromatkopierprozessen, insbesondere im Kupferemailverfahren, wo sie sehr vortheilhaft wirkt, endlich bei Herstellung hart kopierender Aristo- und Celloidinpapiere. (Valenta)[1]).

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 378 und 1897, S. 436.

Die Eigenschaft der Chromsäure, fein vertheiltes Silber anzugreifen, während Bromsilber intakt bleibt, kann zur Herstellung von verkehrten Duplikatnegativen benutzt werden[1]). Zu diesem Behufe wird das entwickelte, nicht fixierte Bromsilberbild mit Chromsäurelösung (1 Thl. Kaliumdichromat, 5 Thle. Salpetersäure, 100 Thle. Wasser) behandelt, gewaschen, dann mit einer 2 %igen Ammoniaklösung, welche 2 % Bromammonium enthält, behandelt, abermals gewaschen, belichtet und mittels Oxalatentwickler das Bild hervorgerufen resp. geschwärzt.

Kaliumchromat (einfach chromsaures Kali, gelbes chromsaures Kali) K_2CrO_4, MG. = 194, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$ mit Pottasche neutralisiert und zur Krystallisation eindampft. Citronengelbe Krystalle, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich (100 Thle. Wasser lösen bei 10° 60,92 Thle., bei 50° 69 und bei 100° 79,1 Thle.), in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und wird beim Verdampfen theilweise zersetzt. Zusatz von Säuren bewirkt das Entstehen von Dichromat.

Kaliumdichromat (Kaliumbichromat, doppelt chromsaures Kali, rothes chromsaures Kali) $K_2Cr_2O_7$, MG. = 294, wird im Grossen dargestellt, indem man den gepulverten Chromeisenstein mit gebranntem Kalk in Flammenöfen glüht. Das hierbei entstehende Calciumchromat wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, wobei es in Calciumdichromat übergeht, welches durch Versetzen mit den nöthigen Mengen Pottasche in Kaliumdichromat übergeführt wird.

Grosse orangerothe Krystalle, welche sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen, (100 Thle Wasser lösen bei 10° 8,5 Thle., bei 20° ca. 10 Thle. und bei 100° C. 102 Thle.), die Lösung reagiert sauer. Kaliumdichromat ist in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung ist giftig und wirkt ätzend.

Beim Erhitzen schmilzt es unverändert, erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff. Mit Schwefelsäure erwärmt entweicht Sauerstoff und es entsteht Chromalaun. Mit Kochsalz und rauchender Schwefelsäure wird Chromylchlorid (siehe S. 147), welches mit Wasser Chromtrioxyd und H Cl liefert, gebildet.

Erhitzt man Kaliumdichromat (3 Thle.) kurze Zeit mit Salzsäure (4 Thl.), so krystallisiert beim Erkalten das Kalisalz der Chlorchromsäure $CrO_2<^{Cl}_{OH}$ in rothen flachen Krystallen aus.

Beim Auflösen von Kaliumdichromat in Salpetersäure entstehen Kaliumtrichromat und Kaliumtetrachromat.

Das Kaliumdichromat findet ebenso wie das Natrium- und Ammoniumdichromat Verwendung in ber Chromatphotographie (siehe unten), es dient ferner zur Zerstörung des Schleiers bei Gelatineemulsionstrockenplatten. Die schleierigen Platten werden in einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 100—150 Thle. Wasser und 3 Thle. Salzsäure oder Schwefelsäure gebadet, gewaschen und getrocknet, durch welche Behandlung sie zwar schleierfrei, jedoch sehr unempfindlich werden Eder[2]).

[1]) Eders Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 387.
[2]) Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 49.

In Bromsilbergelatineemulsionen erhöht es die Klarheit drückt aber meistens die Empfindlichkeit. Eder empfiehlt als Zusatz zur fertigen Emulsion behufs Erlangung klar arbeitender Platten auf je 500 ccm 16 Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 1 Thl. Kaliumbromid, 150 Thle. Wasser und 7 Thle. Schwefelsäure. In Chlorsilbergelatineemulsionen mit überschüssigem Silbernitrat wirkt es derartig, dass bei den mittels solchen Emulsionen hergestellten Kopierpapieren die Empfindlichkeit gedrückt resp. die Kopierzeit verlängert, und zugleich die Gradation wesentlich verkürzt wird. Valenta[1]). Es dient auch zur Herstellung einer durchsichtigen biegsamen Unterlage für Bromsilbergelatineemulsion „Vergarafilms" (belichtete Chromatschichten, welche mittels verdünnter Schwefelsäure gebleicht wurden) D. R. P. Nr. 41,390, vom 30. April 1887.

Durch Behandeln des Silberbildes mit einer Mischung von Kaliumdichromat (1), Salzsäure (3), Alaun (5) und Wasser (100—150) kann dasselbe vollständig gebleicht werden. Wäscht man nun gut aus und behandelt bei Tageslicht mit einem verdünnten Entwickler, so kann man die Entwicklung im geeigneten Momente unterbrechen und das Bild fixieren. Auf diese Art ist es möglich, zu harte Negative auszugleichen. Eder[2]).

Natriumchromat (chromsaures Natron) $Na_2 Cr O_4 + 10 H_2 O$, MG. = 342. Ist leichter in Wasser löslich und krystallisiert daher schwerer als das Kochsalz, mit dem es viele Aehnlichkeit hat.

Natriumdichromat (Natriumbichromat, dopppelt chromsaures Natron) $Na_2 Cr_2 O_7 \cdot 2 H_2 O$, MG. = 298, krystallisiert in dünnen orangerothen Prismen; es ist sehr leicht in Wasser löslich und findet in der Chromatphotographie, sowie in den photomechanischen Druckverfahren an Stelle des Kalium- und Ammoniumsalzes Verwendung, wo es sich um die Herstellung starker Bichromatlösungen handelt.

Das Salz wird heute in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht und Husnik empfiehlt es für sämmtliche Verfahren, wo Chromsalze zur Verwendung kommen.

Ammoniumchromat (chromsaures Ammonium) $(NH_4)_2 Cr O_4$, MG. = 152. Gelbe, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige nadelförmige Krystalle, welche beim Stehen an der Luft Ammoniak abgeben. Erhitzt verbrennt es unter Hinterlassung von Chromoxyd. Die Lösung reagiert alkalisch und greift die Gelatineschichten an.

Ammoniumdichromat (Ammoniumbichromat, doppeltchromsaures Ammonium) $(NH_4)_2 Cr_2 O_7$, MG. = 252, bildet gelbrothe luftbeständige Krystalle, welche beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Stickstoff, Chromoxyd und Wasser zerfallen. Das Salz ist in 4 Thln. Wasser löslich. Bei der Belichtung von Ammoniumdichromat und Gegenwart organischer Substanzen entsteht $Cr_2 O_3$ und Ammoniumchromat, welches in Verbindung mit Gelatine ebenso lichtempfindlich als das Dichromat ist und in Chromoxyd übergeht, während Ammoniak entweicht. Das Ammoniumdichromat findet mehrfach Anwendung in der Chromatphotographie. (Siehe diese).

---

[1]) S. l. C.

[2]) Handb. d. Photogr. III. Thl. 1890, S. 329.

E. Valenta[1]) empfiehlt Ammoniumdichromat als Zusatz zu Chlorsilberkollodionemulsion. H. Wade[2]) verwendet es bei Herstellung von Salzpapier, um dasselbe brillanter kopieren zu machen. G. H. Moss empfiehlt es zu dem gleichen Zwecke[3]) und A. Lainer verwendete Chromatzusätze im gleichen Sinne bei der Präparation von Platinpapier[4]). Mischungen von Chromatlösungen (Ammoniumdichromat, Kaliumdichromat) mit Fixiernatron geben sehr gute Abschwächer für Papierbilder (Pabst).[5])

Kaliumammoniumchromat $K_2 Cr O_4 \cdot (NH_4)_2 Cr O_4$ wird in Form gelber, leicht löslicher, nadelförmiger Krystalle erhalten, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kaliumdichromat stark abkühlt. Es giebt in der Wärme leicht Ammoniak ab und verliert selbst bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Lösungen von Kaliumdichromat, welche mit so viel Ammoniak versetzt wurden, dass sie eine lichtgelbe Farbe zeigen, enthalten das Doppelsalz und reagieren stark alkalisch; sie werden zum Sensibilisieren des photographischen Umdruckpapieres verwendet. Für Pigmentdruck ist Kaliumammoniumchromat nicht verwendbar, da es in Folge alkalischer Reaktion der Lösung dünne Gelatineschichten angreift und das Bild körnig und rauh macht, ein geringer Zusatz von Ammoniak zur Kaliumdichromatlösung wirkt aber auch hier günstig.

In der Chromatphotographie wurden ferner versucht zu verwenden Lithiumammoniumchromat und Magnesiumammoniumchromat, das erstere hat gar keine Vortheile vor dem Kaliumdoppelsalz, das letztere giebt das Ammoniak weniger leicht ab.

Kaliumchromatchlorid (chromsaures Chlorkalium) $Cr O_2 O K Cl$, MG. = 174,4, bildet rothe flache Prismen, welche sich in Wasser lösen. Mit Gelatine zersetzt es sich rasch unter Bildung von Chromoxyd.

Von den Chromaten der Erdalkalimetalle ist das Calciumdichromat $Ca Cr_2 O_7 + 3 H_2 O$, welches in kleinen gelbrothen Schuppen krystallisiert, und das Calciumchromat $Ca Cr O_4 + 2 H_2 O$ zu erwähnen. Eine Lösung von Calciumdichromat dient bei Herstellung von Chlorchromocitratemulsionen (Valenta a. a. O.). Das in Wasser unlösliche wasserfreie Calciumchromat und das Bariumsalz (Steinbühlergelb, gelbes Ultramarin) werden als Pigmentfarben verwendet.

Die Chromate der Schwermetalle sind fast alle in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Sie dienen zum Theile als wichtige Pigmentfarben.

Zinkchromat (chromsaures Zink) $Zn Cr O_4$, MG. = 181,1, wird als gelber Niederschlag durch Fällen eines Zinksalzes mit Kaliumchromat erhalten. Es dient im reinen Zustande oder mit Schwerspathpulver, Talk, Zinkweiss, Bleiweiss u. s. w. versetzt als Maler- und Druck-

[1]) Photogr. Corresp. 1895. S. 378.
[2]) Photogr. News April 1895, S. 253.
[3]) Brit. Journ. of Photogr. 1895, S. 507.
[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 287.
[5]) Phot. Corresp. 1895. S. 384.

farbe. Das basische Salz $2\,Zn_2(OH)_2\,CrO_4 + H_2O$ führt als Farbe den Namen Zinkgelb.

Cadmiumchromat, und zwar ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Cd_3(OH)_2\,CrO_4$ dient als gelbe Druckfarbe.

Bleichromat (chromsaures Blei, Chromblei, Chromgelb) $PbCrO_4$, MG. = 322,4. Wird aus der Lösung eines Bleisalzes durch Kaliumchromat als gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher sich in Kalilauge leicht löst, gefällt. Sowohl dieses als auch ein basisches Bleichromat (Chromorange) werden als Maler- und Druckfarben verwendet. Eine Mischung von Chromgelb mit Pariser Blau wird unter dem Namen Permanentgrün als Druckfarbe in der Chromolithographie benutzt. Chromgelb und Zinnober geben gemischt eine orange Druckfarbe, welche mit dem Namen Aurora bezeichnet wird. Chromgelb und -Chromorange werden häufig mit Schwerspath, Bleisulfat, Gyps, Kreide u. s. w. verfälscht und durch gleichzeitigen Zusatz von Theerfarbstoffen resp. deren Farblacken geschönt.

Bleidichromat $PbCr_2O_7$, wie es durch Behandeln von Bleichromat mit Chromsäure erhalten wird, bildet ziegelrothe feine Nadeln. Das als Druckfarbe dienende Chromroth (Chromzinnober) wird durch Eintragen von Bleichromat in schmelzenden Salpeter erhalten.

Zur Nachweisung einer Verfälschung genügt es für die Praxis bei Untersuchung von Chromroth oder Chromgelb resp. Chromorange festzustellen, dass das fragliche Präparat weder Schwerspath noch Gyps, Kreide oder Bleisulfat enthält,[1]) welche erstere Produkte beim Behandeln mit Kalilauge zurückbleiben, während Bleisulfat durch Kochen mit Na_2CO_3, und Prüfen der Flüssigkeit mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure ermittelt werden kann, und dass es nicht „geschönt" wurde. Zu letzterem Zwecke wird eine Probe mit Wasser, eine andere mit Wasser, welches einige Tropfen Ammoniak enthält, und eine weitere mit Alkohol geschüttelt. Dabei darf keinerlei lebhafte Färbung der Flüssigkeiten auftreten, Rothfärbung und Fluoreszenz beim Behandeln mit verdünnten Ammoniak und mit Alkohol deuten auf Anwesenheit von Fluoresceïnderivaten (Eosin, Erythrosin u. s. w.).

Zum Nachweise von Chromgelb in Papieren tränkt man dieselben mit Alkohol von 90% und setzt nach dem Abgiessen des Alkoholüberschusses einige Tropfen HNO_3 zu. Gegenwart von Bleichromat giebt sich durch Aldehydgeruch und Grünfärbung des Papieres (Cr_2O_3) kund. Blei kann nach dem Verdünnen mit Wasser in der Nitratlösung mit Jodkalium nachgewiesen werden. (J. Wolf)[2]).

Wir haben bisher bereits eine grössere Anzahl von Pigmentfarbstoffen kennen gelernt, welche zu Druckzwecken Verwendung finden. Da es für denjenigen, welcher sich mit den verschiedenen photomechanischen Reproduktionsverfahren und insbesondere mit Farbendruck beschäftigt, von Interesse sein dürfte, das Verhalten der gebräuchlichen Mineralfarben gegen einige Reagentien zu kennen, wodurch eine einfache Unterscheidung und Erkennung ermöglicht wird, gebe ich in folgenden Tabellen eine Uebersicht über die gebräuchlichsten mineralischen Pigmentfarben wieder.

---

[1]) H. Amsel, Zschrft. f. angew. Chem. 1896, S. 614—618.
[2]) Rev. intern. falsific Bd. 10. S. 134—135.

I. Weisse Farben.[1]

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Bleiweiss, g. [2] $2PbCO^3, Pb(OH)^2$	heiss lösl., Entwicklung von CO^2, kalt N. von $PbCl^2$	lösl., CO^2-Entwicklung	lösl.	—	gelb; auf Kohle met. Pb
2. Zinkweiss ZnO	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	gelb; kalt weiss
3. Schwerspath, Blanc fixe $BaSO^4$	—	—	—	—	mit Kohle: BaS, dann mit HCl befeuchtet: H^2S
4. Kreide $CaCO^3$	lösl., CO^2-Entw.	lösl. CO^2-Entwicklung	—	—	weiss; CaO löscht sich mit H^2O, alkal. Reaktion
5. Gyps $CaSO^4$	etwas l.	etwas l.	—	—	mit Kohle: CaS
II. Gelbe Farben.					
1. Chromgeib, Chromorange, g. $PbCrO^3$	l. grün, weisser N. in viel heissem Wasser l.	entfärbt	orange	l. gelb, weisser Rückstand	rothbraune Schmelze; mit Kohle: Pb
2. Gelbes Ultramarin $BaCrO^4$	l., mit H^2SO^4 weisser N.	l.	—	—	färbt Redukt.-Flamme grün
3. Casseler Gelb, g. $3PbO, PbCl^2$	l. gelb, weisser Rückstand	l. weisser N. $PbCl^2$	l.	—	weiss, mit Kohle: Pb
4. Gelber Ocker, Thon + Fe^2O^3	l. gelb, weisser Rückstand	l. gelb, weisser Rückstand	—	—	braunroth
5. Operment, Rauschgelb, g. As^2S^3	—	—	l., mit Säure gelber N.	theilw. l.	weisse Dämpfe, Knoblauchgeruch
6. Neapelgelb, g. $PbSb^2O^6$	wird orange, gelb, dann weiss	l., weisser N.	orange	—	weisse Dämpfe mit Kohle: Sb
7. Massicot, Glätte, g. PbO	weisser N.	l.	heiss l.	—	gelb, mit Kohle: Pb
III. Rothe Farben.					
1. Mennige, g. $PbO + Pb^2O^3$	wird weiss, Entwicklung von Cl.	brauner N., mit Zucker l.	—	—	gelb, mit Kohle: Pb

[1]) Chemiker-Kalender von Biedermann 1888.
[2]) g. bedeutet giftig.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
2. Chromroth, g. $PbCrO^4$, $Pb(OH)^2$	l. grün, weisser N.	wird gelb	l. gelb, weisser Rückstand	—	rothbraune Schmelze, mit Kohle: Pb
3. Zinnober, g. HgS	—	—	wird gelblich	—	flüchtig, Entwicklung von SO^2
4. Englisch Roth Fe^2O^3	langsam l., gelb	l. gelb	—	—	dunkelbraun
5. Spiesglanzzinnober $Sb^6S^3O^6$	l. Rückstand von gelbem Sb^2S^3	—	leicht zers.	zers.	weisse Dämpfe, mit Kohle: Sb

IV. Grüne Farben.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Grünerde, Eisenoxyduloxyd-Silicat m. Kali u. Magnesia	heiss l., dunkelgelb	heiss l., braun	—	—	braunroth
2. Guignet's Grün $Cr^2O^3 + Cr^2(OH)^6$	langsam l., grün	—	—	—	grün bis schwarz
3. Grünes Ultramarin	entfärbt, Entwicklung von H^2S	—	—	—	bei Weissgluth rothbraun
4. Permanentgrün, g. (Mischung von Berliner Blau und Chromgelb)	l. grünblau, weisser N.	entfärbt beim Kochen	gelb	—	brauner Rückstand, mit Kohle: Pb
5. Bremer Grün, Braunschweiger Grün, Berggrün, g. $CuCO^3 + xCu(OH)^2$	l. gelbgrün, oft weisser N.	l. blau	schwarz beim Kochen	lösl. blau	schwarzer Rückst., Grüne Flammenfärbung. Aus den sauren Lösungen scheidet Eisen Cu ab.
6. Grünspan, g. $Cu(C^2H^3O^2)^2$, H^2O	l. gelbgrün	l. blau	schwarz beim Kochen	lösl. blau	
7. Scheele'sches Grün, g. $CuHAsO^3$	l. gelbgrün	l.	bläulich, beim Erhitzen roth bis gelb	l. tiefblau	schwarze Schmelze mit Kohle Knoblauchriechende Dämpfe
8. Schweinfurter Grün, g. $CuAsO^3$, $Cu(C^2H^3O^2)$					
9. Mineralgrün, g. $CuCO^3$	l. gelb, CO^2-Entwickelung	l. blau-CO^2-Entwickelung	schwarz beim Erhitzen	blau	braun
10. Rinmann's Grün, grüner Zinnober CoO, ZnO	—	l. grün	—	—	—
11. Mangan-Grün $BaMnO^4$	l.	l.	—	—	—

V. Blaue Farben.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Glühen
1. Bergblau, g. $2\,CuCO^3$, $Cu(OH)^2$	l. grüngelb CO^2-Entwicklung	l.	schwarz beim Erwärmen	l. blau	schwarz, grüne Flammenfärbung
2. Smalte (Kalium-Cobalto-Silicat)	heiss l. gelb	—	—	—	blau
3. Thenards Blau CoO, Al^2O^3	—	—	—	—	—
4. Ultramarin SiO^2, Al^2O^3, Na^2O, S.	entfärbt, H^2S-Entwicklung	—	—	—	wird heller blau
VI. Violette Farben.					
1. Ultramarinviolett	entfärbt, H^2S-Entwicklung	—	—	—	blau
VII. Braune Farben.					
1. Kölnische Erde, Köln. Umbra (erdige Braunkohle)	—	—	etwas l. schwarz, braun	—	weisse oder braune Asche
2. Manganbraun Bister $MnO,Mn^2O^3, 3H^2O$	lösl. Entwicklung von Cl	l. rosa	—	—	schwarz
3. Umbra, echte $Fe^2(OH)^6$, $Mn^2(OH)^6$, Thon	theilw. l. gelb	theilw. l.	—	—	braunroth
VIII. Schwarze Farben.					
1. Beinschwarz	löst Ca-Phosphat	löst Ca-Phosphat	—	—	weiss
2. Russ, Druckerschwärze	—	—	—	—	verbrennt ohne Asche
3. Graphit C	—	—	—	—	sehr schwer verbrennlich

Mercurochromat (chromsaures Quecksilberoxydul) Hg_2CrO_4, MG. = 516. Wird als ziegelrother Niederschlag durch Fällen einer Mercuronitratlösung mit Kaliumchromatlösung erhalten. Es ist bei Gegenwart von organischen Substanzen lichtempfindlich. Kopp verwendete eine Lösung von Mercurochromat bei Herstellung seiner Photographien in natürlichen Farben.

Silberchromat (chromsaures Silber) Ag_2CrO_4, MG. = 331,4, entsteht, wenn zu einer konzentrierten Silbernitratlösung eine verdünnte Kaliumchromatlösung gesetzt wird. Rother Niederschlag; aus

einer kochenden Lösung von Silberoxyd in Kaliumdichromatlösung wird es in Form feiner kirschrother Nadeln erhalten. Es ist unlöslich in Wasser; in den Chromaten der Alkalimetalle, in Ammoniak und in heisser Salpetersäure ist es löslich.

Silberdichromat (bichromsaures Silber) $Ag_2 Cr_2 O_7$, M.G. = 431,9, wird aus Silbernitratlösung durch Lösungen von Bichromaten gefällt und bildet sich auch wenn schwefelsäurehältige Chromsäurelösung auf Silber einwirkt. Dunkelrothe, nur wenig in Wasser lösliche Krystalle, welche durch Kochen in wässeriger Lösung zersetzt werden.

Findet in der Photographie zur Herstellung von Kopierpapieren mit „kurzer Gradation" für sehr flaue dünne Matrizen Verwendung, indem ein Zusatz von Bichromaten zu Auskopieremulsionen, bei Präparation von Salzpapier, Harzpapier u. s. w. die Gradation abkürzt und die Papiere brillanter kopieren macht. (E. Valenta. a. a. O.)

Silberdichromat ist nicht lichtempfindlich und widersteht auch der Einwirkung von Entwicklern, welche letztere Thatsache von Obernetter zur direckten Herstellung eines Diapositives bei der Aufnahme benutzt wurde: Man unterbricht die Entwicklung im geeigneten Momente, verwandelt das halb entwickelte Bild in ein Silberdichromatbild und belichtet sehr kurz am Tageslichte. Bei der darnach fortgesetzten Entwicklung widersteht das Silberdichromatbild dem Entwickler, während die bei der ersten Entwicklung unbelichtet gewesenen Bromsilbertheilchen, jetzt, da sie dem Lichte ausgesetzt wurden, reduziert werden und ein Positiv geben.

Wenn man ein Silbergelatinebild im Dunklen in eine Bichromatlösung legt, reduziert das Bild nach E. Howard Farmer[1]) sofort das Bichromat, wie dies bei Chromatgelatine am Lichte sonst der Fall ist und die Gelatine wird an den Stellen, wo Silber vorhanden ist gegerbt, welches Verhalten vielleicht in der Praxis der photomechanischen Druckverfahren Verwendung finden könnte.

Ferrichromat (chromsaures Eisenoxyd) $Fe_2(CrO_4)_3$, MG. = 459,8, wird beim Versetzen einer Ferrichloridlösung mit Kaliumdichromat als feuriggelber Niederschlag erhalten und findet Verwendung zur Füllung galvanischer Elemente für Zwecke der Galvanoplastik, ferner als Maler- und Druckfarbe (Sideringelb).

Verbindungen von Chromtrioxyd und Chromoxyd.

Es sind vier solche Verbindungen bekannt und zwar:
$2\,Cr_2 O_3 \cdot Cr O_3$, $Cr_2 O_3 \cdot CrO_3$, $3\,Cr_2 O_3 \cdot 2\,Cr O_3$ und $Cr_2 O_3 \cdot 3\,Cr O_3$, von diesen Verbindungen ist das Chromdioxyd (chromsaures Chromoxyd, basisches Chromchromat, braunes Chromsuperoxyd) $Cr_2 O_3 \cdot Cr O_3 = 3\,Cr O_2$, MG. = 252, für uns von Interesse, weil es in der Chromatphotographie eine grosse Rolle spielt.

Es bildet sich, wenn Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ auf Kaliumdichromat einwirkt und entsteht bei der Belichtung verschiedener in der Chromatphotographie gebräuchlicher Präparate. (Eder). Es bildet sich

[1]) Brit. Journ. of Photogr. 1894, S. 742.

ferner nach Krüger[1]) beim Erhitzen von Chromihydroxyd an der Luft auf 200—250°C. als braunes Pulver; Mans[2]) und Bensch[3]) erhielten es durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Chromichlorid oder Chromisulfat mit Kaliumchromat. Es entsteht ferner, wenn eine weingeisthältige Lösung von Kaliumdichromat dem Lichte ausgesetzt wird, dargestellt wird es am besten durch Einleiten von Stickoxyd in eine mässig erwärmte Lösung von Kaliumdichromat. Die Verbindung ist ein brauner Niederschlag, welcher bei 250° getrocknet ein schwarzes Pulver darstellt und bei 300°C. bereits Sauerstoff abgiebt. Andauerndes Behandeln mit heissem Wasser, namentlich aber mit Säuren und Alkalien spaltet es in Chromoxyd und Chromsäure (Eder).

Das Hydrat der Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kaliumdichromat in wässeriger Lösung als leichtes gelbbraunes Pulver, das beim Erhitzen zuerst Wasser verliert und endlich unter Erglühen zu schön grünem Chromoxyd verbrennt.

Die Chromatphotographie.

Chromate und Papiere.

Wird gut geleimtes Papier mit einer Auflösung von Kaliumdichromat präpariert und nach dem Trocknen dem Lichte ausgesetzt, so bräunt sich dasselbe, indem Chromdioxyd (siehe oben) entsteht. Wird die Belichtung unter einer Matrize vorgenommen, so erhält man ein braunes Bild, welches sich von dem gelben Grunde nur schwach abhebt. Dieses Bild lässt sich nun auf verschiedene Weise verstärken und fixieren.

a) Lässt man die Kopie auf einer Silbernitratlösung schwimmen, so wird an jenen Stellen, wo unzersetztes Chromat vorhanden ist, rothes Silberchromat gebildet, welches sich durch Behandeln mit Chlornatriumlösung in weisses Chlorsilber überführen lässt, das im Lichte violett wird[4]) oder in schwarzes Schwefelsilber übergeführt werden kann[5]).

b) Man wäscht das schwache Chromatbild mit Wasser aus, wobei das unveränderte Chromat gelöst wird und kann dann das aus Chromdioxyd bestehende braune Bild durch Behandeln mit Metallsalzlösungen verschieden färben (Quecksilber — braunroth, Silber — kirschroth, Blei, Wismuth — gelb). Durch Ueberführung in Sulfide erhält man schwarze Bilder.

Das Chromdioxyd des Bildes, wie es durch Auswaschen eines mit Bichromatlösung präparierten Papieres erhalten wird, kann aber auch als Beize benutzt werden, um gewisse Farbstoffe, z. B. Alizarinfarbstoffe, Rothholz-, Blauholz-, Gelbholzfarbstoff u A., ferner Gerbsäuren festzuhalten. Mit den Farbstoffen entstehen hierbei unlösliche Chromverbindungen (Chromlacke) und daher je nach dem angewandten Farbstoffe verschiedenfarbige Bilder.

---

[1]) Poggend. Ann., Bd. 61, S. 219.
[2]) Poggend. Ann., Bd. 9, S. 127.
[3]) „ „ , Bd. 55, S. 98.
[4]) Hunt's Chromatypverfahren, siehe auch F. Haugk, Photogr. Wochenbl. 1880.
[5]) Eders Handb. d. Photogr., Heft 13, 1888, S. 246.

Villain[1]) beschrieb einen derartigen Kopierprozess, bei welchem Ammoniummetavanadat neben Ammoniumbichromat zur Anwendung gelangt. Er lässt Papier auf einer Lösung von Ammoniumbichromat (50 Thl.), Ammoniummetavanadat (5 Thl.) in Wasser 1000 Thl. schwimmen, trocknet im Dunkeln, belichtet unter einem Negativ und wäscht. Das Bild wird nun in ein Färbebad von 90° C. getaucht, welches nach der Farbe die gewünscht wird Alizarin, Isopurpurin, Alizarinblau, Alizarinschwarz, Anthrazenbraun u. s. w. enthält. Im Falle tonige Weissen erhalten werden, verwendet man ein Bad von Sodalösung (warm) und wäscht dann nochmals mit Wasser.

Die fixierte Gerbsäure giebt beim nachträglichen Behandeln mit Eisensalzen schwarze Niederschläge (Tintenkopierprozesse).

Hanaford[2]) präpariert Papier mit Gemischen von Chromaten und Eisensalzen; man erhält braune Kopien damit, welche nach dem Auswaschen mit Gallussäure verstärkt werden können.

Kaliumdichromat und Indigschwefelsäure geben auf Papier im Lichte verschiedene Nüancen von Grün. Becquerel[3]).

Hunt[4]) gab ein Verfahren der Herstellung von blauen Bildern auf mit einer Mischung von Kaliumdichromat und rothem Blutlaugensalz präpariertem Papier an, welche (nach dem Kopieren) mit Eisensalzen hervorgerufen wurden. Er nannte dieses Verfahren Chromocyanotypie. Dasselbe ist jedenfalls ein Cyanotypieprozess (siehe Cyanotypie), bei dem das Chrom wahrscheinlich überflüssig sein dürfte.

Willis' Anilindruck (1864)[5]). Bei diesem Kopierverfahren wurde ursprünglich Rohpapier mit einer Mischung von Ammoniumbichromatlösung und Phosphorsäure lichtempfindlich gemacht, getrocknet, unter einer Zeichnung belichtet und die Kopie in einem Räucherkasten den Dämpfen von Anilin ausgesetzt. Man erhält ein (gewöhnlich) violettes Bild, indem an den vom Lichte nicht getroffenen Stellen die Chromsäure auf das Anilin einwirkt und Anilinfarben entstehen. Der chemische Vorgang bei der Belichtung des mit Bichromat und einer Säure, (Schwefelsäure, Phosphorsäure) präparierten Papieres ist folgender:

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4 H_2 SO_4 = Cr_2 (SO_4)_3 + K_2 SO_4 + 4 H_2 O + 3 O$$

resp. $$3 K_2 Cr_2 O_7 + 8 H_3 PO_4 = 3 Cr_2 (PO_4)_2 + 2 K_3 PO_4 + 12 H_2 O + 9 O$$

d. h. das Bichromat giebt das Chromisalz der angewendeten Säure und Sauerstoff. Die Bildung von Anilinfarben kann daher beim darauffolgenden Räuchern mit Anilindämpfen nur an jenen Stellen stattfinden, wo Chromsäure vorhanden ist und das sind eben die nichtbelichteten Stellen. Man erhält also ein Positiv.

An Stelle der Säuren kann auch Kaliumdisulfat oder zweifach phosphorsaures Natron verwendet werden. Nach Weissenberger[6]) ist in diesem Falle die Gegenwart von gewissen Körpern, welche auf den Oxydationsvorgang beschleunigend wirken, nöthig, um gute Bilder zu erzielen; er empfiehlt zu diesem Zwecke Mangansulfat resp. Magnesiumchlorid.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893 aus Brit. Journ. Photogr. 1891, S. 421.
[2]) Brit. Journ. Photogr. Bd. 7, S. 100.
[3]) Dingler polytechn. Journ., Bd. 74, S. 65.
[4]) „ „ „ „ 93, S. 44.
[5]) Engl. Patent Nr. 2800.
[6]) Photogr. Corresp. 1888, S. 465.

Die Durchführung des Anilinprozesses geschieht nach H. W. Vogel[1]) am besten in folgender Weise:

Man bereitet sich eine Lösung aus: Phosphorsäure (D = 1,124) 10 Thle., Wasser 10 Thle. und Kaliumbichromat 1 Thl., mit derselben wird Papier durch Schwimmenlassen (1 Minute) präpariert, dann rasch getrocknet. Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit einer Mischung von Anilin und Benzin 1 : 16 geräuchert.

H. Endemann[2]) giebt folgendes Lichtpauseverfahren an, welches auf der Bildung von Anilinschwarz unter dem Einfluss von Chromsäure und Natriumvanadat beruht:

Gut geleimtes Rohpapier wird mit einer Lösung von Kochsalz (480), Kaliumbichromat (480) und Natriumvanadat ($^2/_3$) in Wasser (9600), welche mit einer kalten Mischung von Schwefelsäure (1000) und Wasser (4800) versetzt wurde, sensibilisiert, getrocknet und unter einer Zeichnung belichtet. Dabei geht die Chromsäure in Chromoxyd über, welches sich mit der Schwefelsäure zu Chromisulfat verbindet (siehe Gleichung auf S. 157). Das Papier wird nun den Dämpfen einer Mischung von Anilin (1) und Wasser (50) ausgesetzt und dann mehrere Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum von 30°C. belassen, worauf man mit verdünntem Ammoniak (1:6) wäscht.

Chromate und Leim.

Verhalten der Chromatgelatine gegen Licht und Reagentien.[3])

Versetzt man eine Gelatine- oder Leimlösung mit Kalium- oder Ammoniumbichromat, so erhält man eine gelbe Lösung, welche auf Glas aufgegossen zu einer durchsichtigen Schichte eintrocknet, wenn nicht zu viel Bichromat zugesetzt wurde, welches sonst auskrystallisieren würde.

Die Chromatgelatine verhält sich gegen das Licht verschieden, je nachdem sie in wässeriger Lösung oder als trockene Schichte belichtet wird. Die wässerige Lösung ist sehr unempfindlich, auch erstarrte Chromatgelatine ist unempfindlich, während die trockene Schichte sich im Lichte rasch bräunt. Die Lichtempfindlichkeit der Chromatschichten hängt von deren Gehalt an Chromat ab, je höher derselbe ist, desto lichtempfindlicher sind die Schichten.

Bei der Belichtung wird Chromdioxyd (siehe S. 155) gebildet, welches mit dem Leim eine unlösliche Verbindung eingeht. Daneben entstehen alle jene Produkte, welche sich beim Behandeln von Gelatine mit heisser Chromsäurelösung bilden (Eder).

Beim anhaltenden Kochen wird Chromatgelatine dickflüssiger, quillt nach dem Trocknen nur schwer auf und hat die Löslichkeit in heissem Wasser verloren.

Der Gehalt von Chromleimschichten an Chromat übt einen wesentlichen Einfluss auf die physikalische Beschaffenheit derselben aus. Ein grosser Gehalt an Chromaten giebt gekörnte Schichten, ein geringer liefert kornlose Schichten; die Bildung des Korns wird wesentlich begünstigt durch das Vorhandensein von Substanzen, welche den Leim zu verflüssigen vermögen, wie z. B. Essigsäure, $CaCl_2$ u. A. Im Lich-

[1]) Eders Handb. d. Photogr., 13. Heft, S. 249.
[2]) Journ. of the amer. Chemic. Society B. 8, 1886, S. 189.
[3]) Eder, Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine 1878, S. 16.

druck wendet man sehr konzentrierte Leimlösungen in dicken Schichten an, wodurch die Bildung eines rauhen Kornes (Runzelkorn) begünstigt wird. Aeltere Schichten liefern ein feineres Korn. Starker Luftwechsel beim Trocknen begünstigt ebenfalls die Kornbildung, welche beim Exponieren im Sonnenlichte eine kräftigere ist, als wenn im zerstreuten Tageslichte exponiert wird.

Chromatleim wird, wenn man ihn in feuchtem gelatinierten Zustande aufbewahrt, nach einigen Tagen in warmem Wasser unlöslich, auch das Quellungsvermögen in kaltem Wasser leidet beim Aufbewahren im feuchten Zustande, geht jedoch weit langsamer verloren, als die Löslichkeit in heissem Wasser, man soll aus diesem Grunde Pigmentpapiere möglichst rasch trocknen. Ist die Luft des Trockenraumes feuchter als 60—70 Prozente des Maximums an Feuchtigkeit, so müssen bei der Herstellung von Reliefdruckplatten, z. B. im Woodburydruck, Trockenmittel (Chlorcalcium) in Anwendung gebracht werden.

Auch lufttrockene Chromatleimschichten werden nach Verlauf einer gewissen Zeit (8—10 Tage), selbst wenn sie vollkommen vom Lichte abgeschlossen aufbewahrt wurden, unlöslich, feuchte Luft befördert das Unlöslichwerden; die Temperatur ist ebenfalls von Einfluss. Bei 100 ^{0}C. werden die Schichten in kurzer Zeit unlöslich; man soll daher beim Trocknen von Chromatschichten 60 ^{0}C. nicht überschreiten.

Wässerige Lösungen von Chromatleim sind nur sehr wenig lichtempfindlich. Die Empfindlichkeit wird bedeutend höher, wenn diese Lösungen gelatinieren, und am grössten bei lufttrockenen Chromatleimschichten, welche noch eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthalten. Entzieht man den Chromatleimschichten durch Anwendung von künstlichen Trockenmitteln ($CaCl_2$, H_2SO_4) alles Wasser, so sinkt die Empfindlichkeit wieder. Dagegen ist die Haltbarkeit der so getrockneten Schichten eine grössere. Es empfiehlt sich daher, Chromleimschichten möglichst trocken aufzubewahren und vor dem Exponieren an feuchter Luft Wasser aufnehmen zu lassen.

Die Lichtempfindlichkeit von Chromatleimschichten steigert sich mit der beginnenden Unlöslichkeit derselben, wird aber von der Temperatur nicht beeinflusst; chromierte Gelatineschichten (Pigmentdruck) sind daher nach 2—3 Tagen empfindlicher als im frisch chromierten Zustande. Man kann den Beginn des Unlöslichwerdens auch künstlich dadurch hervorrufen, dass man Alaun, Tannin, Gallussäure oder Chromalaun zur Anwendung bringt, wodurch aber die Haltbarkeit der Schichten gedrückt wird.

Die Wirkung verschiedener Reagentien auf Chromatgelatine wurde eingehend von Eder studiert (a. a. O.). Die das Bild ausmachende im Lichte unlöslich gewordene Chromatgelatine lässt sich färben[1]), indem man dieselbe mit verschiedenen Reagentien aufeinanderfolgend behandelt, z. B. Eisensalze — Gallussäure: schwarz; Kaliumchromat — Bleizucker: gelb. Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chro-

[1]) Stefanowsky beschrieb in der Photogr. Corresp. Bd. 14, S. 77. eine grosse Anzahl solcher Färbungsmethoden.

matgelatine lösend; Säuren entziehen vollständig gewaschenen derartigen Schichten anfangs nur Chromsäure, später geht Gelatine und Chromoxyd in Lösung, (Eder). Ammoniak entzieht anfangs gleichfalls fast nur Chromsäure — dünne Schichten werden von stark ver dünntem Ammoniak leichter gelöst als von Wasser — weshalb ein Zusatz von Ammoniak zum Entwicklungswasser für Pigmentdruck (Monckhoven)[1]) und zum Aufhellen der Lichtdruckplatten (Despaquis)[2]) empfohlen wurde. Kohlensaures Kali und Natron wirken analog dem Ammoniak, jedoch energischer lösend, deshalb wurde von Liesegang[3]) u. A. eine 1—3 $^0/_0$ige Sodalösung zum Abschwächen von zu lange belichteten Kohlebildern empfohlen.

Noch energischer greifen ätzende Alkalien das Chrombild an (Scharfe Aetze im Lichtdrucke, Verwendung von Natronlauge zum Reinigen der Lichtdruckplatten). Borax wirkt vermöge seiner alkalischen Reaktion im Sinne der Alkalien, aber weit schwächer als Ammoniak. Zusätze von Kochsalz zum Entwicklungswasser befördert die Löslichkeit der belichteten Chromatgelatine. Cyankalium wirkt gleichfalls im Sinne der Alkalien und wurde ebenfalls zum Abschwächen von Pigmentbildern empfohlen. (Boivin)[4]).

Sind die alkalischen Entwicklungsflüssigkeiten im Pigmentdruck zu konzentriert, so erhält man stets Runzeln oder Korn auf den Leimbildern. Chlorkalk, lösliche Rhodanide, Bariumchlorid wirken im Sinne der Alkalien lösend auf belichtete Chromatleimschichten und wurden zum Entwickeln von Pigmentbildern in Vorschlag gebracht.

Metallsalze, insbesondere die löslichen Chloride, Alaun, Bichromate begünstigen das Annehmen von Farbe auf den mit den Lösungen derselben befeuchteten Stellen der betreffenden Chromatleimdruckplatten, auch verdünnte Säuren wirken ähnlich. Durch Zusatz von gewissen Reduktionsmitteln zur Chromatgelatine wie z. B. SO_2, SH_2 u. A. wird dieselbe unter Bildung von $Cr_2 O_3$ unlöslich.

Chromate und lösliche Kohlehydrate (Gummi, Dextrin, Zucker).[5])

Von diesen Kohlehydraten verhält sich das Gummi (Gummiarabicum, Senegalgummi u. A.) in seiner Mischung mit Kaliumdichromat der Gelatine am ähnlichsten. Solche Mischungen sind im lufttrockenen Zustande am lichtempfindlichsten. Das Gemenge bräunt sich und wird an den vom Lichte getroffenen Stellen in Wasser unlöslich. Wässeriges Chromatgummi ist am Lichte sehr unempfindlich. Das unlösliche Lichtbild welches bei der Belichtung entsteht, besteht nach Eder (a. a. O.) aus einer Verbindung von Arabinsäure mit Chromoxyd. Das Dextrin bräunt sich ebenfalls mit Kaliumdichromat im Lichte und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften. Dadurch aber, dass es im Lichte seine Löslichkeit in Wasser lange Zeit nicht verliert, sondern auch in kaltem Wasser mit brauner Farbe löslich bleibt, unterscheidet es sich vom Gummi und gleicht in dieser Eigenschaft dem Zucker. Dieser

---

1) Photogr. Corresp. Bd. 13, S. 127.
2) Photogr. Arch. Bd. 17, S. 148.
3) Kohledruck 1877, S. 51.
4) Photogr. Corresp. Bd. 12, S. 130.
5) Siehe „Kohlehydrate“.

bildet mit Kaliumdichromat im Lichte Ameisensäure (Eder a. a. O.) resp. es entsteht ein basisches ameisensaures Chromoxyd, welches wenig hygroskopisch ist. Diese Eigenschaft bedingt die Verwendung des Zuckers im Einstaubprozesse. Am besten eignet sich von den verschiedenen Zuckerarten hierzu der Traubenzucker.

Chromate und Albumin.

Wässerige Albumin-Chromatmischungen geben im Lichte unlöslichwerdende Schichten. Chromateiweissschichten verlieren, wenn dieselben unbelichtet längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen bleiben, ebenfalls ihre Löslichkeit, was auch bei Leim- und Gummichromatschichten der Fall ist. Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumdichromat kann nicht ausschliesslich auf eine sekundäre Wirkung des Chromoxydes zurückgeführt werden, da Chromoxyd nicht die Unlöslichkeit des Albumins bewirkt, es dürfte nach Eder (a. a. O.) vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin. Chromat-Albumin findet Verwendung in den Eiweisschromatverfahren (siehe diese).

Verschiedene Verfahren der Chromatphotographie.

Chromleimverfahren.

I. Die belichtete Chromatgelatine ist in kaltem Wasser nicht quellbar und unlöslich in heissem Wasser. Sie ist schwer durchlässig bis undurchlässig für Salzlösungen.

A) *Methoden, bei welchen die belichtete Chromatgelatine nach dem Entwickeln das Bild resp. die Druckplatte selbst darstellt oder zur Herstellung von Druckplatten durch Abformen des entstandenen Bildreliefs dient.*

Pigmentdruck (Kohledruck). Papier wird mit einem geeigneten Gemenge von Gelatine und äusserst fein vertheilten Pigmenten (Russ, Tusche, Erdfarben u. s. w.) präpariert. (Pigmentpapier). Dureh Schwimmenlassen auf einer Kaliumdichromatlösung wird die Pigmentschicht lichtempfindlich gemacht, getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die Schichte, welche ziemlich stark ist, wird dadurch verschieden tief — je nach der Deckung unlöslich und man erhält zwar, wenn man das belichtete Pigmentpapier mit heissem Wasser behandelt, ein Bild, dasselbe haftet aber nicht am Papier, sondern würde abreissen. Um dies zu verhindern, wird das Bild vor dem Entwickeln auf eine geeignete Unterlage (einfaches Transportpapier, präparierte Glasplatten) aufgequetscht (Uebertragungsprozess) und dann mit warmem Wasser behandelt, wobei die ursprüngliche Papierunterlage sich abziehen lässt, das Bild wird sodann entwickelt. Es verbleibt nun entweder auf dieser Unterlage (einfache Uebertragung) oder wird von derselben nochmals übertragen (Doppelte Uebertragung). Die doppelte Uebertragung ist nothwendig, wenn man Papierbilder herstellen will, da die Bilder sonst verkehrt wären, dagegen ist sie nicht nothwendig, wenn es sich um die Herstellung von Diapositiven handelt, in diesem Falle wird das Papier auf eine kollodionierte Glasplatte gequetscht und entwickelt.

Die Herstellung des Pigmentpapieres geschieht durch Präparieren von Rohpapier mit der Gelatinepigmentmischung, welche gewöhnlich aus Gelatine mit 20 % Zucker und 10—12 % Seife in 3—4 Thle. Wasser gelöst und mit den betreffenden Farbstoffen (3—6 % vom Gewichte der Gelatine) versetzt, besteht.

Das Pigmentpapier wird fabrikmässig hergestellt und in sehr vielen Farbentönen in den Handel gebracht.

Die Durchführung des Prozesses geschieht in folgender Weise:

Behufs Sensibilisierung taucht man das Pigmentpapier anfangs mit der Farbseite nach oben ca. $1\frac{1}{2}$ Minute unter eine 4—5 %ige Lösung von Kaliumdichromat, streicht mittels eines Schwammes die Luftblasen weg, kehrt dann das Papier um (Schicht nach unten) und lässt es im Bade, bis es sich zwischen den Fingern schlüpferig anfühlt und ganz flach liegt (ca. 3—4 Minuten). — Will man dünne Negative kopieren, so nimmt man das Chrombad schwächer, z. B. nur 1—2 % Kaliumdichromat enthaltend; schwache Chrombäder machen die Drucke kontrastreicher.

Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wird das Pigmentpapier auf eine wohl gereinigte Spiegelplatte, welche zuvor mit Ochsengalle bestrichen war, gelegt, mittels des Quetschers blasenfrei angedrückt und getrocknet. Es ist bei trockenem Wetter durch mehrere Tage haltbar.

Die Belichtung geschieht unter einem geeigneten Negative im Kopierrahmen. Das Bild ist nach dem Belichten[1]) nicht wahrnehmbar und kann mit allen Halbtönen nur nach dem Uebertragen der Schicht vom Papier auf eine neue Unterlage, als: Papier, Glas, Holz, Metall hervorgerufen werden.

1. Einfacher Uebertragungsprozess auf Papier. Das hierzu bestimmte Papier ist mit einer Schicht von koagulierter Gelatine überzogen, es wird gemeinschaftlich mit dem belichteten Pigmentpapier in kaltes Wasser gelegt, wobei die dazwischen bleibenden Luftblasen durch Reiben mit den Fingern entfernt werden. Nach dem Herausnehmen aus dem Wasser legt man beide Blätter auf eine Metall-, Glas-, oder Steinplatte, reibt auf der Rückseite das Pigmentpapier mit dem Quetscher, hängt die vereinigten Blätter ca. 5 Minuten auf oder lässt sie zwischen Saugpapier liegen, worauf sie in Wasser von 36—48 °C. eingetaucht werden. Die farbige Gelatinemasse wird erweicht und das derselben ursprünglich als Träger dienende Papier hebt sich ab, worauf die überschüssige Farbmasse von dem Bilde gänzlich entfernt wird. Man spült sodann das Bild mit kaltem Wasser ab, legt es zum Gerben durch eine Viertelstunde in eine Alaun-Lösung von 4 %, spült schliesslich nochmals mit kaltem Wasser ab und trocknet.

2. Einfacher Uebertragungsprozess auf Glas. (Dieses Verfahren dient vorzugsweise zur Herstellung von Diapositiven für Vergrösserungen und für Fensterbilder.) Die sauber geputzte Glasplatte wird mit Rohkollodion von höchstens 1 % Pyroxylingehalt überzogen oder mit einer Schicht von unlöslicher Gelatine, welche durch Aufgiessen und Auftrocknen einer Gelatinelösung (durch Einquellen und Auflösen von 30 Thle. Gelatine in 950 Thle. Wasser unter Zusatz von 1 Thl. Chromalaun, gelöst in 50 Thle. Wasser, hergestellt) erhalten wird. Im ersten Falle wird die Platte in Wasser gelegt, bis alle öligen Streifen verschwinden. Auf die befeuchtete Kollodionschicht legt man das belichtete, durch Einlegen in kaltes Wasser erweichte Pigmentblatt (das anfangs im Wasser sich einwärts rollende Papier muss sich flachlegen), bedeckt dann das letztere mit einem nassen Entwicklungspapier und drückt wiederholt gleichförmig mit dem Quetscher an. Man presst leicht durch 8—10 Minuten zwischen Saugpapier (wobei Bilder von gleicher Grösse auch aufgeschichtet werden können). Die Operationen des Entwickelns, Gerbens, Waschens und Trocknens erfolgen wie bei dem Uebertragungsprozess auf Papier.

3. Doppelter Uebertragungsprozess auf Papier (giebt stumpfe Bilder). Das Bild wird auf Entwicklungspapier, das als provisorische Unterlage dient, übertragen und wie beim einfachen Uebertragungsprozess hervorgerufen, gegerbt und gewaschen, hierauf im feuchten Zustande auf das Doppel-Uebertragpapier (mit permanentweisshaltiger Gelatine überzogenes und mit Chromalaun behandeltes Papier), das in kaltes Wasser gebracht wurde, gelegt, dann mit den Quetscher angedrückt, hierauf zum Trocknen aufgehängt. Das trockene Bild löst sich vom Entwicklungspapier beim Trocknen ab. (Die Entwicklungspapiere können durch Ueberreiben mit einer Harz-Lösung aus 40 g Kolophonium, 10 g gelbem Wachs und 1000 ccm Terpentinöl wieder verwendbar gemacht werden. Das Entwicklungspapier kann ursprünglich hergestellt werden durch Ueberziehen von Papier mit Gelatine-Lösung von 5—10 %, Walzen und Pressen der Papiere nach dem Trocknen und Ueberziehen mit einem Lack aus 500 g gebleichtem Schellack, 5,5 Liter Wasser, 120 g Borax und 30 g kohlensaurem Natron. Die Blätter werden nach dem Trocknen gepresst, satiniert und mit der früher erwähnten Harz-Lösung abgerieben.)

---

[1]) Es ist ungefähr ebensolange zu belichten, wie Celloïdinpapier. — Man bedient sich eines Photometers.

4. Doppelter Uebertragungsprozess mittels Glas (giebt brillante Bilder). Die Glasplatte (meistens Milchglas) wird mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 500 ccm Aether, die mit 2500 ccm Benzin versetzt wurde, oder mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 1500 ccm Benzin übergossen, nach dem Trocknen mit Flanell abgerieben und poliert. Hierauf wird Rohkollodion (wie bei Prozess 2) aufgegossen und nach dem Erstarren desselben wie bei dem Prozess 2 vorgegangen. Nach dem Gerben und Waschen (wie bei Prozess 1) wird Doppel-Uebertragpapier in warmes Wasser, bis es schlüpfrig wird, eingelegt, dann in kaltes Wasser übertragen und darin mit der präparierten Seite auf das Bild der Glasplatte gelegt und ganz wie bei dem Prozess 3 vorgegangen.

5. Abschwächen und Verstärken der Kohlebilder. Ueberexponierte Kohlebilder sucht man durch 60—80 ^{0} C. heisses Wasser völlig zu entwickeln. Gelingt dies nicht, so setzt man dem nicht mehr sehr warmen Entwicklungswasser 10—20 g Soda pro Liter zu. — Soll das Kohlebild als Negativ zu photographischen Reproduktionen dienen und ist es hierfür zu dünn, so lege man es einige Minuten in eine Lösung von übermangansaurem Kali (5 g per Liter), bis es genügend dicht ist und wäscht dann. Soll das Negativ schwarz werden, so kann man das braune Manganbild mit Gallussäure oder Gerbsäure behandeln. — Einen blauschwarzen Ton erhält man durch Baden des Kohlebildes in einer Eisen-Lösung (z. B. alter Entwickler für nasse Kollodionplatten oder eine schwache Eisenchlorid-Lösung). Abspülen und Uebergiessen mit einer 1—2 $^0/_0$ igen Gallussäure-Lösung. Tanninzusatz ändert die Nüance.

Woodburytypie[1]) oder Reliefdruck ist ein heute durch den Lichtdruck grösstentheils verdrängtes photomechanisches Verfahren, das auf der Eigenschaft der Chromatgelatine beruht, nach der Belichtung und Entwicklung mit heissem Wasser ein Relief zu bilden, welches nach dem Trocknen unter Anwendung eines entsprechend hohen Druckes in Blei eingepresst wird. Die Bleimatrize dient zur Herstellung der Drucke, wobei man sich einer Art Kopierpresse und einer aus Gelatinelösung und Pigmenten hergestellten Druckfarbe, welche warm aufgetragen und beim Drucke erstarren gelassen wird, bedient. Die Gelatinepigmentmischung ist mehr oder weniger durchscheinend an jenen Stellen, wo eine geringere Dicke der Schichte vorhanden ist und deshalb geeignet, die Halbtöne wiederzugeben. Die mit dem Verfahrem erzielten Bilder sind den Albumindrucken ähnlich und besitzen bei grosser Haltbarkeit ausserordentliche Zartheit und Brillanz. Später hat Woodbury sein Verfahren in folgender Weise vereinfacht: Man überzieht Papier mit einer ca. 1 mm dicken Gelatineschichte, chromiert in der gewöhnlichen Weise und kopiert unter einem Negative, wonach das Bild mit warmem Wasser entwickelt wird. Man erhält ein Relief, welches nach dem Trocknen auf der Spiegelplatte, auf welcher es entwickelt wurde, eingefettet und an den Rändern mit Kautschukbenzollösung bestrichen wird. Das Relief wird sodann mittels eines Stanniolblattes unter Anwendung einer Satinierpresse abgeformt und das Stanniolblatt vor dem Abziehen theils durch einen galvanischen Kupferniederschlag, theils durch eine Mischung von venetianischem Terpentin und Schellack verstärkt. Es dient sodann, vom Fette mittels Kalilauge befreit, als Druckplatte. Dieses Verfahren führt den Namen: „Stannotypie".

An dasselbe schliesst sich dies ogenannte Leimtypie an, ein Verfahren, welches von Husnik in Prag zur Herstellung von direkten Druckplatten aus Chromgelatine empfohlen wurde. Es besteht im Wesentlichen darin, dass eine aus Chromatgelatine bestehende Haut unter einem Strichnegativ kopiert wird, worauf man die Kopie, Bildseite nach oben, auf einer Metallplatte befestigt (mittels Harz) und das Bild durch Reiben mit einer Bürste unter Zuhülfenahme von Dichromatlösung entwickelt, wobei die unbelichtete Gelatine gelöst, das Bild gehärtet wird und man eine Druckplatte erhält, welche zum Drucken in der Buchdruckpresse verwendet werden kann.

Auf der Bildung eines Quellreliefs beim Entwickeln eines Lichtbildes auf einer Chromleimschichte beruht die sogenannte Photolithophanie, ein Verfahren, bei welchem das erhaltene Gelatinerelief nicht zum Drucke, sondern zur Herstellung von

---

[1]) Siehe L. Vidal. Die Photoglyptie oder der Woodburydruck bei W. Knapp in Halle a. S. 1897, ferner Photogr. Arch. 1875, S. 157.

Gypsabdrucken, welche ihrerseits als Formen für Porzellanmasse dienen, verwendet wird. Man brennt die so erhaltenen Pozellanreliefbilder und verwendet sie als Lichtschirme o. dergl.

Durch Abformen eines mittels Chromatgelatine erhaltenen Reliefs lassen sich Druckplatten für die Presse herstellen.

Man erhält ein kräftiges Relief, wenn man geeignete Chromatgelatineschichten unter einer Matrize kopiert und dann in kaltes oder lauwarmes Wasser legt. Die unbelichteten Stellen quellen auf, die belichteten dagegen nicht.

Wenn es sich um die Vervielfältigung von Strichzeichnungen handelt, kann man in dieser Weise mittels Chromatgelatine ein Relief herstellen, welches mit Chromalaun gegerbt und nun entweder direkt auf galvanoplastischem Wege abgeformt wird oder es wird mittels einer geeigneten Harzmasse abgeklatscht und mit dieser Abklatsche die galvanoplastische Abformung vorgenommen (Pretsch), oder es wird eine Gypsform hergestellt, diese mit Stereotypmetall oder einer anderen leichtflüssigen Legierung ausgegossen und auf diese Art eine Druckplatte für den Pressendruck hergestellt. (Photo Engreaving-Verfahren).[1])

Benutzt man bei obigem Verfahren eine Chromatgelatine, welche etwas Jodsilber enthält und belichtet unter einem Positiv, so erhält man ein Korn und das Verfahren wird zur Herstellung von Halbtonbildern für die Buchdruckpresse möglich.

Husnik[2]) fand im Chlorcalcium ein gutes Mittel, die Kornbildung zu befördern. Er verwendet eine Chromatgelatine, welche Gelatine (6), Wasser (60), Kaliumdichromat (1) und Chlorcalcium (2,5 Thle.) enthält.

Durch Auflösen der nicht vom Lichte getroffenen Stellen einer Chromatgelatineschichte mit heissem Wasser verbleibt ein Bild, welches ein Relief zeigt, das ebenfalls zur Herstellung von Druckplatten dient. Hierhergehörige Verfahren sind:

Despaquis Verfahren der Photogravüre besteht im Wesentlichen darin, dass man eine Gelatinelösung, welche Tusche und Bimssteinpulver (zur Kornbildung) enthält, auf Papier aufträgt, mit einer gelatinehaltigen Ammoniumbichromatlösung sensibilisiert und nach dem Trocknen unter einem Negativ kopiert. Das Blatt wird hierauf im feuchten Zustande auf eine polierte Kupferplatte gelegt, angepresst, trocknen gelassen und dann mit heissem Wasser entwickelt. Man erhält ein Gelatinerelief, welches man in Blei mittels grossem Druck (hydraulische Presse) abformt, worauf von dem Abdrucke auf galvanischem Wege eine Druckplatte hergestellt wird.

Ein Photo Engraving-Verfahren besteht darin, dass man die kollodionierte Glasplatte mit einer aus Gelatine, Wasser, Zucker, Glycerin, Ammoniak, Kaliumdichromat und Lampenruss bestehenden Mischung übergiesst, trocknen lässt, dann die Schichte von der Glasplatte abzieht und verkehrt durch das Kollodion unter einem Negative belichtet. Die Haut wird dann auf einer Glasplatte mittels Kautschuklösung befestigt, mit heissem Wasser unter Zuhilfenahme eines Pinsels entwickelt, gehärtet und abgeformt.

Woodburys Photoblockdruck dient für Strichreproduktionen. — Man macht von der betreffenden Zeichnung ein Diapositiv, nach welchem man ein Gelatinerelief hergestellt, welches abgeformt wird.

Ives[3]) veröffentlichte ein Photoblockdruck-Verfahren, welches darin besteht, dass man mittels Pigmentdruck ein Gelatinerelief herstellt, dieses wird mit Druckerschwärze eingewalzt und auf gekörntes Papier gepresst, wodurch ein gekörntes Bild entsteht, welches auf Zink umgedruckt wird.

Dieses Verfahren modifizierte der Erfinder später in der Weise, dass er von dem Gelatinerelief einen Abdruck in Gyps oder Wachs anfertigte und die weisse Oberfläche dadurch in Linien zerlegte, dass er einen mit vertieften Linien versehenen elastischen Stempel einschwärzte und denselben gegen das Relief drückte. Dabei erhielt dieses an der Oberfläche Linien, während die tiefsten Stellen freiblieben und weniger tiefe Stellen entsprechend weniger Linien aufwiesen. Von dem so behandelten Relief wird ein Abdruck gemacht (auf Zink oder Stein), zu welchem Zwecke Ives Kautschuktuch verwendet, welches sich besser schwärzt und schärfere Bilder giebt, als Umdruckpapier.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1888, S. 494, aus Photogr. Mitthl. Bd. 24, S. 37.

[2]) Die Heliographie.

[3]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1887, S. 335.

B) *Methoden, bei denen die belichtete Chromatgelatine im unveränderten oder veränderten Zustande den Deckgrund bei der Aetzung bildet.*

a) Heliogravüre: Dieses von Klič in Wien ausgebildete Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass auf einer hochpolierten Kupferplatte durch Auffallenlassen von Asphaltstaub in einer geeigneten Vorrichtung (Staubkasten) und Anschmelzen der feinen Staubpartikel ein Korn erzeugt wird, worauf man ein Pigmentbild auf die Platte überträgt. Die Aetzung der Platte erfolgt in mehreren verschieden starken Bädern von Eisenchlorid (siehe S. 138). Die Platte wird vor dem Aetzen auf der Rückseite und am Rande mit Asphaltlack gedeckt und nach der Aetzung die Pigmentschichte durch Behandeln mit schwacher Kalilauge entfernt. Man erhält eine Tiefdruckplatte, welche verstählt und von der in der Kupferdruckpresse gedruckt wird.[1])

b) Kupferemailverfahren; Dieses moderne Verfahren dient zur Herstellung von Autotypien und es wurde ursprünglich eine Fischleimchromatlösung zur Herstellung der empfindlichen Schichte verwendet. Die erhaltene Kopie wird mit Wasser kalt entwickelt und das Bild „eingebrannt" d. h. die Platte wird so weit erhitzt, bis die mit Chromatleim bedeckten Stellen schwarzbraun und die blanken Metallstellen silberweiss geworden sind. Dabei wird die Chromatgelatine in eine harte, in Wasser unlösliche Masse umgewandelt, welche dem Einflusse von Aetzmitteln (verdünnten Säuren, Eisenchloridlösung) gut widersteht (Email). Man ätzt mit Eisenchloridlösung, bis die gehörige Tiefe erreicht ist. Das „Email" verbleibt während des Druckes auf der Kupferplatte, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe zu entfernen, was aber gar keinen Zweck hat.

Verfasser ersetzte den theuren Fischleim durch gewöhnlichen Hautleim, welcher vor dem Gebrauche einer Reinigung mit Eiweiss unterzogen wird (siehe Gelatine).

Zur Ausführung des Kupferemailverfahrens existieren zahlreiche Vorschriften. Viele der empfohlenen Präparationsflüssigkeiten enthalten ausser Fischleim unter Umständen noch Albumin, Dextrin, Gummi u. A. Diese Zusätze sind mit Ausnahme des Albumins von problematischem Werth. Gute Vorschriften zur Plattenpräparation sind folgende:

a) Fischleim (gereinigt) 30 ccm, frisches Eiweiss 30 ccm und 4 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst, oder Fischleim 20 ccm und 1 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst. (Die erstere Flüssigkeit giebt empfindlichere Platten).

b) Gereinigter Hautleim (30—40 %ige Lösung) 200 ccm, Ammoniak 20 Tropfen und 100 ccm 5 %ige Ammoniumbichromatlösung werden vermischt und die Lösung mit 100 ccm $^1/_2$ %iger Chromsäurelösung, welcher 6—8 Tropfen Formalin zugesetzt wurden, vermengt.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die polierten Kupfer- oder Messingplatten mit Schlämmkreide geputzt, mit der Präparationsflüssigkeit erst abgerieben und dann übergossen, worauf man den Ueberschuss durch Abschleudern in einer geheizten Centrifuge (bei 50—60° C.) entfernt und die Platten dabei trocknet.

Man kopiert unter einem Rasternegative und entwickelt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Um das Bild sichtbar zu machen, übergiesst man es mit einer wässerigen Methylviolettlösung, spült mit Wasser ab, trocknet und brennt über einen Bunsenbrenner ein. Das Bild nimmt dabei eine kastanienbraune Farbe an. Als Aetze dient eine Ferrichloridlösung von 35° Bé. und es kann die Aetzung in einem Zuge durchgeführt werden.

Das Emailverfahren lässt sich auf Zink nicht gut anwenden, da dieses Metall beim Einbrennen eine krystallische Struktur annimmt. (Siehe S. 70).

G. Fritz empfiehlt deshalb nur so weit einzubrennen, bis das Bild strohgelb erscheint und dann stufenweise zu ätzen (erste Aetze alkoholische Salpetersäure 2 %ig). — Gut bewährt hat sich ein Verfahren, bei dem gar nicht eingebrannt wird (kaltes Emailverfahren). Dasselbe besteht darin, dass man das Chromleimbild auf der Zinkplatte mit schwacher Chromsäurelösung oder mit Formalin härtet, trocknen lässt, etwa auf 80° erwärmt und dann mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung, welche 1—2% Citronensäure oder Oxalsäure enthält, ätzt, bis die nöthige Tiefe erreicht ist. Dann

[1]) Siehe Eder, das Pigmentverfahren u. die Heliogravure 1896, Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

wird, mit fetter Farbe eingewalzt, mit Harzpulver eingestaubt, angeschmolzen und mit Salpetersäure weiter geätzt.

II. Die Schichte erhält durch Lichtwirkung die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten.

Hierher gehören eine Reihe sehr wichtiger Druckverfahren, unter denen sich in erster Linie der Lichtdruck befindet. Dieses insbesondere in Oesterreich und Deutschland hochausgebildete photomechanische Druckverfahren besteht im Wesen darin, dass auf einer mit Wasserglaspräparation angerauhten starken Spiegelglasplatte eine Chromatgelatineschichte durch Aufgiessen der belreffenden Lösung und Trocknen bei 45 ⁰ Be in horizontaler Lage erzeugt wird. Die so vorbereitete Platte giebt nach dem Kopieren unter einem Negative und Auslaugen mit kaltem Wasser eine Druckplatte, welche feucht nur an den belichteten Stellen Druckerschwärze beim Einwalzen mittels der Walze annimmt. Beim Drucke erhält man ein positives Bild. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Wiedergabe des Halbtons, indem die Zerlegung des Bildes durch das beim Trocknen entstehende Runzelkorn bewirkt und die Platte dadurch zur Wiedergabe der Halbtöne geeignet gemacht wird.

Als Aetzflüssigkeit dient das zum Feuchten der Platte während des Druckes bestimmte Feuchtwasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt wird.

An der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Vorschriften in Verwendung[1]):

Vorpräparation der Spiegelglasplatten: 600 ccm dünnes Bier, 60 g Kaliwasserglas, 2—3 g festes Aetznatron werden gemischt und filtriert. Die damit überzogenen Platten bleiben mindestens 10 Stunden stehen und werden dann in kaltem Wasser gewaschen.

Präparationsflüssigkeit für die lichtempfindliche Schichte (Halbton): 210 ccm Wasser, 30 g mittelweiche Gelatine, 3 Tropfen Chromalaunlösung kalt gesättigt, 90 ccm Kaliumdichromatlösung (1 : 15). Wird gelöst und filtriert. Auf eine Platte von 26 × 31 cm kommen 30 ccm Flüssigkeit. Für Strichreproduktionen und flaue Negative wird ein Viertel oder die Hälfte der Kaliumdichromatlösung durch das gleiche Quantum Ammoniumdichromatlösung ersetzt.

Feuchtwasser: 700 ccm dickes Glycerin, 350 ccm Wasser, 12 g Fixiernatron, 50 ccm Ammoniak ($d = 0{,}91$).

Das photographische Umdruckverfahren in der Lithographie und zu Zwecken der Photochemigraphie besteht darin, dass man ein mit einer Gelatineschichte (mit oder ohne Albumingehalt) versehenes Papier (Umdruckpapier) mittels einer Dichromatlösung sensibilisiert. Das trockene Papier wird unter einem Negative belichtet, trocken mit der Sammtwalze mit fetter Farbe eingewalzt, und dann in Wasser gelegt und das Bild durch gelindes Reiben entwickelt. Der Umdruck auf den Stein oder auf Zink geschieht mit einer lithographischen Handpresse, resp. mit einer Art Satinierpresse, wie selbe zum Andrucken von geätzten Hochdruckplatten dient.

An diese Verfahren schliesst sich die Anthrakotypie von A. Sobacchi[2]) an, welche auf der Eigenschaft der Chromatgelatine beruht, dass die belichteten Stellen eine hornartige Beschaffenheit annehmen und behalten, wenn man die Chromatgelatineschichte kurze Zeit in warmes Wasser taucht, während die vom Lichte nicht getroffenen Stellen bei dieser Behandlung aufquellen und etwas klebrig werden, so dass sie im Stande sind, Farbpulver festzuhalten[3]).

Verfahren mit Chromaten und Kohlehydraten.

Gemische von Chromaten mit Gummi, Zucker, Honig u. A. verlieren im Lichte ihre Hygroskopizität und die damit verbundene Klebrigkeit.

Einstaubverfahren. Auf der diesbezüglichen Eigenschaft des Chromgummis beruhen die von Obernetter in München und Leth in Wien veröffentlichten Ver-

---

[1]) Eder, Recepte und Tabellen, IV. Aufl. Verlag von W. Knapp in Halle a. S.

[2]) Siehe Eders Handb. d. Photogr., Heft 13, S. 258.

[3]) Chromat-Albuminschichten zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn sie nach der Belichtung mit etwas Ammoniak enthaltendem Wasser entwickelt werden. (St. Florent, Bull. de la Soc. franç. 1886, S. 182).

fahren: Nach dem ersteren wird Papier mit einer Lösung von Gummi arabicum, Zucker (Honig) und Dichromat in Wasser überzogen und nach dem Trocknen unter einem Diapositiv belichtet. Dann wird mit Farbenpulver eingestaubt und der Ueberschuss an Farbe weggepinselt. Das Verfahren wird heute für die Zwecke der Emailphotographie in Anwendung gebracht, während es für die Herstellung von gewöhnlichen Kopien durch den Pigmentdruck völlig verdrängt worden ist.

Leth empfiehlt zum Zwecke der Emailphotographie eine Sensibilisierungsflüssigkeit bestehend aus Kaliumdichromat 2, Gummi 15, Honig 3 und Wasser 100 Thle. Das Einstauben geschieht mit feinsten Emailpulver (z. B. Kobaltnitrat 1 Thl., Eisenvitriol 1 Thl., Zinkvitriol 0,5 Thle., Manganvitriol 1 Thl., Salpeter 6 Thle. werden geglüht, gepulvert, gewaschen und getrocknet) und Flussmittel (Mennige 6 Thle., Sand 2 Thle., Borax 1 Thl.) im Verhältnisse von 1 : 2 bis 3 gemischt. Geymet[1]) präpariert mit einer Lösung von Honig 0,5 g, Glycerin 2 ccm Gummi arabicum 5 g, Stärkesyrup 5 ccm und gesättigte Ammoniumdichromatlösung 20 ccm. Eingestaubt wird mit Emailfarbe (s. oben).

Bearton[2]) stellt Einstaubbilder in folgender Weise her: Gummi arabicum (10 g), Zucker (10 g), Sublimat (0,05 g) werden in Wasser (192 ccm) und Alkohol (58 ccm) gelöst. Diese Lösung wird vor dem Gebrauche mit einer 10 %igen Ammoniumdichromatlösung im Verhältnisse von 3 : 1 Thl. vermengt und auf die gut geputzten Platten aufgegossen. Man trocknet am besten im Trockenschranke bei ca. 50—60° C., dann wird unter einem Positive belichtet, mit einem geeigneten Pigmente (Graphit, Lampenruss u. s. w.) eingestaubt. Jene Stellen, welche der Wirkung des Lichtes ausgesetzt waren, nehmen kein Pigmentpulver an. Es wird nun mit Rohkollodion übergossen, gewaschen und in Alaunlösung gebadet, bis die gelbe Farbe verschwindet.

Garnier's[3]) Verfahren der „linearen Heliogravüre“ besteht darin, dass die Kupferplatten mit einer Lösung von Zucker (2 Thle.), Ammoniumdichromat (1 Thl.), und Wasser (14 Thl.) präpariert werden; beim Belichten verlieren die von Lichte getroffenen Stellen ihre Hygroskopizität, während die geschützten Stellen klebrig bleiben und Staubpulver festzuhalten vermögen, wodurch diese Stellen porös und für Aetzflüssigkeiten durchdringlich werden, weshalb das Aetzen, mit Eisenchloridlösung von 40° Be in wenigen Minuten ein Bild liefert.

Zur Herstellung von Duplikatnegativen verwendet Obernetter[4]) folgendes Verfahren: Man übergiesst Spiegelglasplatten mit einer Lösung von Dextrin (4 Thle.), Zucker (5 Thle.), Ammoniumdichromat (2 Thle.) und Glycerin (0,5 Thle.) in Wasser (100 Thle.), trocknet bei 60° R. 5—10 Minuten, exponiert noch warm unter einem Negative und reibt die warmen Platten mittels Pinsels mit feinst geschlemmtem Graphit ein, dann wird mit 2 %igen Rohkollodion übergossen, in Wasser eingelegt und die sich ablösende Schichte auf eine Glasplatte übertragen, mit Gummilösung (1 : 50) übergossen, getrocknet und gefirnisst.

An dieser Stelle soll noch ein originelles Lichtpauseverfahren besprochen werden, welches im Jahre 1880 dem J. v. Ytterheim patentiert wurde. Das Verfahren liefert Kopien von Zeichnungen u. dergl. welche schwarze Linien auf weissem Grunde wiedergeben. Es wurde deshalb mit den Namen Negrographie bezeichnet[5]).

Zur Herstellung des lichtempfindlichen Papieres wird Rohpapier auf 25 %iger arabischer Gummilösung mit 15 % Alkoholgehalt schwimmen gelassen, getrocknet und auf eine 7 %ige Kaliumdichromatlösung mit 5 % Alkoholgehalt sensibilisiert. Das getrocknete Papier wird unter der betreffenden Zeichnung belichtet (15 Sekunden bis 4 Minuten), während 15 Minuten ausgewässert und getrocknet. Dann wird es mit fetter Farbe trocken eingerieben und in 2—3 %ige Schwefelsäure gebracht, in welcher sich die Zeichnung beim schwachen Reiben klar entwickelt. Statt der fetten Farbe kann man vortheilhaft eine Lösung von weissem Schellack (5 Thle.) in absolutem Alkohol (100 Thle.), welcher Rebenschwarz (15 Thle.) zugesetzt wurde, auf die mit Wasser entwickelte und dann getrocknete Kopie auftragen. Man bringt dann in ein Bad von

---

[1]) Traité pratique des emaux photographiques, Paris 1885.
[2]) British Journal Phot. 1889, 393.
[3]) Photogr. Mitthl. 18. Bd. S. 240.
[4]) Photogr. Corresp. 1874, S. 2, 8 und 29.
[5]) D. R. P. Nr. 10443, siehe ferner Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 527.

verdünnter Schwefelsäure (3 : 100), in welcher sich die belichteten Theile ablösen, während an den Stellen des Papiers, wo die Faser beim Entwickeln blossgelegt wurde, die Farbe haften bleibt.

Eiweisschromatverfahren.

Das Eiweisskopierverfahren wird nicht nur für Strichreproduktionen, sondern auch für direkte Kopien auf Zink zum Zwecke der Herstellung von Autotypien benutzt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens ist ein verkehrtes Hautnegativ erforderlich. Die Zinkplatte wird mit Wasser und Kreide gereinigt und nass oder trocken mit lichtempfindlicher Chromateiweislösung übergossen. — Die Chromateiweisslösung wird folgendermassen hergestellt: Man löst einerseits

Wasser	60 ccm,
Ammoniumbichromat	3 g,
Alkohol	9 ccm,

und fügt Ammoniak bis zur hellgelben Farbe der Flüssigkeit hinzu.

Andererseits schlägt man frisches Hühnereiweiss zu Schnee und lässt das flüssige Eiweiss über Nacht absetzen. Dieses wird zu gleichen Theilen mit obiger Chromatlösuug vermischt; wenn die Eier nicht frisch sind (Kalkeier), muss man relativ mehr Eiweiss nehmen. Von den mit dem Chromateiweiss übergossenen Zinkplatten lässt man den Ueberschuss der Flüssigkeit ablaufen und lässt freiwillig oder bei gelinder Erwärmung trocknen. Hierauf wird das Bild kopiert und nach einer der folgenden Methoden entwickelt.

a) Anwendung einer Harzlösung. Für dieses Verfahren ist es gut, die Zinkplatte vor dem Ueberziehen mit der Chromateiweisslösung mit Alaun- und Salpetersäure (siehe S. 17) anzurauhen. Die Kopie auf der Chromateiweissschichte wird mit folgender Lösung übergossen:

Chloroform	380 Theile,
Rektifiziertes Benzol	70 „
Absoluter Alkohol	33 „
Mastix	3 „
Methylviolett	4 „

Nach dem Trocknen des Harzüberzuges legt man in Wasser und reibt nach einiger Zeit die Oberfläche zart mit Baumwolle, bis das Bild entwickelt ist und mit blauvioletter Farbe auf der Platte steht. Dann ätzt man mit schwacher Salpetersäure und Gummilösung schwach an, trocknet und reibt in der bekannten Weise mit fetter Farbe an, wonach die eigentliche Aetzung erfolgt.

b) Anwendung von fetter Farbe. Die Kopie auf der mit Chromateiweiss überzogenen Zinkplatte wird mittels der Walze mit lithographischer Kreidefarbe, welche mit sehr wenig Firniss verdünnt ist, eingeschwärzt, dann in kaltes Wasser gelegt, durch sanftes Reiben mit Baumwolle entwickelt, getrocknet, mit Harzpulver (Kolophonium, Asphalt u. s. w.) eingestaubt, angeschmolzen, retouchiert und geätzt.

Molybdän.

Symb. = Mo. AG. = 95,8.

Findet sich hauptsächlich in zwei Mineralien, im Molybdänglanz (Wasserblei) und im Gelbbleierz. Das Molybdän ist ein weisses Metall, welches das spez. Gewicht = 8,6 besitzt. Beim Glühen an der Luft wird es zu Molybdäntrioxyd $Mo\,O_3$ oxydiert. Annalog den Chromaten leiten sich von diesem eine Reihe von Salzen ab, welchen entweder die normale Molybdänsäure $H_2\,Mo\,O_4$ oder Polysäuren zu Grunde liegen z. B. $K_2\,Mo\,O_4$, $K_2\,Mo_2\,O_7$, $K_2\,Mo_3\,O_{10}$, $K_6\,Mo_7\,O_{24}$ u. s. w.

Das wichtigste Salz ist das Ammoniummolybdat $(NH_4)_2\,Mo\,O_4$, welches durch Auflösen von Molybdäntrioxyd in Ammoniak erhalten wird. Das im Handel vorfindliche Salz wird durch Eindampfen der

Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak bei gelinder Wärme bis zur Krystallisation erhalten und ist heptamolybdänsaures Ammoniak, welches der Formel $Mo_7 O_{24}(NH_4)_6, + 4 H_2 O$ entspricht und haltbarer als das erstere Salz ist. Ammoniummolybdat dient als Reagenz auf Phosphorsäure, indem es in der mit Salpetersäure versetzten Lösung eines Phosphates einen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $11 MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3 + 6 H_2 O$ bildet.

Lässt man auf Molybdänsäurelösungen Reduktionsmittel einwirken, so werden verschiedene niedere Oxyde gebildet und die Lösungen färben sich blau ($Mo_3 O_8$) dann grün, endlich braunroth und zuletzt gelb (Molybdänsesquioxyd $Mo_2 O_3$).

Auch das Licht bewirkt Reduktion der Molybdänsäure. Lösungen von Ammoniummolybdat sind wenig lichtempfindlich. Die Lichtempfindlichkeit solcher Lösungen wird aber durch Zusatz von Alkohol, Zucker, organischen Säuren u. A. wesentlich gesteigert. Solche Flüssigkeiten färben sich bereits nach einer Viertelstunde im Sonnenlichte intensiv blau. Liesegang[1]).

Die photographischen Eigenschaften der molybdänsauren Salze untersuchte neuerer Zeit H. Niewenglowsky[2]), Derselbe präparierte gelatiniertes Papier mit einer Lösung von Molybdänsäure, welche er durch Umsetzung von Bariummolybdat mit der zur Ausfällung des Bariums nöthigen Menge Schwefelsäure darstellt, trocknet und belichtet, wodurch ein grünes Bild erhalten wird. Das käufliche Ammoniummolybdat giebt, wenn man gelatiniertes Papier mit der 5 %igen Lösung präpariert und trocknet, unter einem Negative belichtet ein blaues Bild, das aus dem Oxyde $Mo_3 O_8 (2 Mo O_3 \cdot Mo O_2)$ besteht.

Wolfram.

Symb. = W. AG. = 183,6

Das Wolfram ist kein sehr seltenes Element, es kommt gebunden an Kalk im Scheelith, an Eisen (Wolframerz) u. s. w. vor. Das aus dem Trioxyd dargestellte Wolframmetall bildet ein graues Pulver vom spez. Gewichte 19,12, welches bei sehr hoher Temperatur schmilzt und dann eine weisse spröde Masse darstellt. Es bildet drei Oxyde WO_2, $W_2 O_5$ und WO_3, von denen das Trioxyd mit starken Basen Salze bildet. Durch Auflösen von Wolframtrioxyd in Alkalien erhält man Lösungen der Alkaliwolframate, welche heiss mit Säuren zersetzt gelbe Wolframsäure abscheiden. Die Wolframsäure $H_2 WO_4$ wird als Pigmentfarbstoff (Mineralgelb), zur Herstellung von Druckfarben verwendet und eignet sich sehr gut zur Hervorbringung grüner Farbmischungen.

Von den Salzen der Wolframsäure ist das Natriumwolframat das bekannteste; demselben kommt die Zusammensetzung $Na_2 WO_4 + 2 H_2 O$ zu. Das Natriumwolframat wird durch Schmelzen von Wolframerz mit Soda erhalten; es bildet farblose Krystalle von herb-

---

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 193.
[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 24.

metallischem Geschmack, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagiert alkalisch.

Es wird im Kattundruck als Beizmittel, ferner zum Inprägnieren von Stoffen, um diese feuersicher zu machen, und in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern verwendet.

Solche Tonbäder eignen sich gut für Albuminpapierkopien und sind auch zum Tonen des Protalbinpapieres verwendbar.

Ein solches Tonbad erhält man z. B., wenn man 1 Liter Wasser, 20 g Natriumwolframat und 5 g Borax löst und einige Stunden vor dem Gebrauche zu je 100 ccm, dieser Vorrathslösung 10 ccm Goldchloridlösung (1 : 100) fügt. Für Protalbinpapier ist diese Lösung auf das Doppelte zu verdünnen und der Boraxgehalt auf 0,5 g pro 1000 ccm herabzusetzen.

Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummi werden an den belichteten Stellen unlöslich, während die unbelichteten löslich bleiben (Liesegang).[1]

Von weiteren Salzen der Wolframsäure ist das Calciumwolframat in krystallisierter Form, sowohl der Scheelith als auch das künstliche Präparat wie man es durch Glühen von Natriumwolframat mit Chlornatrium und Chlorcalcium in einem Tiegel und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhält[2]), zu nennen. Weisses krystallinisches Pulver, welches, da es beim Auftreffen von Röntgenstrahlen, fluoresziert zur Herstellung von Fluoreszenzschirmen und Verstärkungsschirmen bei photographischen Aufnahmen mit solchen Strahlen dient. (Edison). Besser soll sich zu diesem Zwecke eine feste Lösung von Kupferwolframat in Calciumwolframat eignen (W. Arnold)[3]).

Das Bariumwolframat ist ein weisses schweres Pulver, welches die Vorzüge des Bleiweisses (gute Deckung) und jene des Zinkweisses (Unveränderlichkeit an schwefelwasserstoffhältiger Luft) vereinigt. Es findet als weisse Farbe an Stelle des Bleiweisses eine, wenn auch beschränkte Anwendung.

Das Nickelwolframat ist hellgrün, das Chromowolframat dunkelgrün, das Kobaltowolframat violett (wird durch Glühen prachtvoll blau) — Stannowolframat ist indig blau (Thessies-Blau) — Ferriwolframat ist chamois gefärbt. Diese Salze finden als Wolframfarben Verwendung.

Endlich sind die Wolframbroncen — und zwar die Safranbronce, (Wolframoxyd-Natriumwolframat,) die Magentabronce-(Wolframoxyd-Kaliumwolframat) und das Gemische beider Salze: das Wolframviolett zu erwähnen. Das erstere Salz, „wolframsaures Wolframoxydnatron“ bildet prachtvoll goldgelbe, glänzende Blättchen — das analoge Kalisalz violette kupferglänzende Nadeln. — Beide Salze sind ausserordentlich beständig und werden von den Säuren und Alkalien fast nicht angegriffen, eignen sich daher sehr gut zur Herstellung von Broncefarben.

---

[1]) Photogr. Arch. 1894. S. 65.
[2]) Photogr. Wochenbl. 1896. S. 205.
[3]) Zeitschr. f. Elcktrochemie 1896. S. 602.

Uran.

Symb. = U. AG. = 238,8 (239).

Das Uran kommt nicht gediegen, sondern stets verbunden mit anderen Elementen in einigen seltenen Mineralien vor. Es ist stahlgrau, hat das spez. Gew. = 18,7 und verbrennt an der Luft erhitzt unter lebhafter Lichterscheinung zu Uranooxyd.

Uranoverbindungen

sind grün oder braun gefärbt und leicht oxydierbar.

Uranooxyd (Uranoxydul) UO_2, MG. = 271 ist ein braunes bis braunschwarzes Pulver, welches metallisch glänzt und leicht Sauerstoff aufzunehmen vermag. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Uranosulfat $U(SO_4)_2$ und in Salpetersäure, wobei es oxydiert wird. Durch Erhitzen des Uranooxydes im Chlorwasserstoffstrome wird Uranochlorid (Uranchlorür) UCl_4, MG. = 380,6 erhalten, es krystallisiert in grünen Oktaedern, ist leicht in Wasser löslich und wirkt analog den Ferrosalzen stark reduzierend.

Uraniverbindungen.

Die Uranisalze haben meist eine gelbe Farbe, die Lösungen reagieren sauer und sind wie jene aller löslichen Uransalze giftig. Alkalien fällen gelbe Uranate. Die Uranate sind bezüglich ihrer Zusammensetzung den Dichromaten ähnlich. $K_2U_2O_7$, $Na_2U_2O_7$ u. s. w. Die Uraniverbindungen enthalten alle Sauerstoff und man betrachtet sie daher als Verbindungen des Radikals Uranyl UO_2.

Uranioxyd (Urantrioxyd, Uranyloxyd) UrO_3, MG. = 287 wird durch Erhitzen des Nitrates als rothes Pulver erhalten, beim weiteren Erhitzen geht es in das grüne Oxyduloxyd U_3O_8 über.

An der Luft ist es beständig, in Säuren löst es sich und bildet Uransalze, mit starken Basen giebt es Salze, Uranate.

Uranylhydroxyd $UrO_2(OH)_2$, MG. = 305 wird durch Erhitzen des Nitrates und Auskochen des Rückstandes mit Wasser als gelbes Pulver erhalten.

Uranylnitrat (Urannitrat, salpetersaures Uranyl) $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, MG. = 503. Entsteht, wenn man ein Oxyd des Urans in erwärmter Salpetersäure löst. — Gelbe grünlich schimmernde Krystalle, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, und auch in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst, verwandelt sich dann in ein basisches Salz und giebt schliesslich Uranioxyd resp. Oxyduloxyd. Alkalien fällen aus wässerigen Uranylnitratlösungen Uranate. Die Uranylsalze geben mit Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag von Uranferrocyanid, während Ferricyankalium keine Fällung hervorbringt.

Das Uranylnitrat wird in der Photographie häufig verwendet. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen werden nach E. Vogel[1]) 50 ccm einer Lösung vom rothem Blutlaugensalz (1:100) mit 50 ccm Urannitrat-Lösung (1:100) und 10—12 ccm Essigsäure gemischt.

---

[1]) Eders Recepte und Tabellen, IV. Auflage, S. 25.

Die Platten verstärken sich in diesem Bade mit rothbrauner Färbung. Der gemischte Verstärker hält sich nur wenige Tage lang.

Die Wirkung dieser Verstärkungsmethode beruht darauf, dass sich das Silber des Bildes mit dem Ferricyankalium in Ferrocyansilber und Ferrocyankalium umsetzt, welche auf das Uranylnitrat in der angegebenen Weise unter Bildung eines braunrothen Niederschlages von Ferrocyanuran einwirken.

Selle[1]) benutzte den Uranverstärker bereits 1865 für Kollodionplatten, erverwendet hierzu folgende Mischung: Uranylnitrat 10, Ferricyankalium 10 und Wasser 500—1000 Thle.

Uranylnitrat wird zum Abschwächen von Positivbildern empfohlen. Eine derartige Abschwächung erhält man, wenn man nach E. Valenta[2]) ein Liter Fixiernatronlösung (1 : 4) mit 10 ccm Urannitratlösung (1 : 10) vermengt. Urannitratlösungen können ferner mit Vortheil zum Tonen (Rötel) von Celloidin- oder Aristokopien verwendet werden, hierzu dient z. B. eine Lösung von Thiosinamin, welche mit Urannitratlösung versetzt wurde. Nach Valenta[3]) eignet sich hierzu folgende Flüssigkeit: Thiosinamin 5 g, Wasser 800 ccm, Urannitratlösung (1 : 10) 5—10 ccm.

Namias wendet Gemische von Ferricyankalium- mit Urannitratlösung, Rhodanammonium, Eisessig und Wasser als Tonungsmittel für Positivbilder an.

v. Hübl empfahl diese Methode zum Brauntonen der schwarzen Platindrucke[4]), er verwendet sehr verdünnte Lösungen von Uranylnitrat und Ferricyankalium bei Gegenwart von reduzierenden Körpern: Rhodanammonium, Natriumsulfit, Thiosinamin u. A. zu diesem Zwecke. Das entstehende Ferrocyanuran scheint sich nur an jenen Stellen, wo metallisches Platin vorfindlich ist, niederzuschlagen, da die Weissen sich nicht verändern.

Das Uranylnitrat ist, wenn es mit organischen Substanzen in Berührung kommt, lichtempfindlich und wird dabei zu Uranosalz reduziert. Wenn man daher ein mit der Lösung eines Uranylsalzes getränktes und dann getrocknetes Papier unter einem Negative belichtet, so erhält man ein schwaches grünes Bild, welches mit entsprechenden „Hervorrufern" behandelt, kräftig in der entsprechenden Farbe (Silbersalze: schwarz; Goldsalze: violett; Ferricyankalium: rothbraun) hervortritt.[5])

Wothly verwendete Uranylnitrat mit Silbersalzen in einem entsprechenden inaktiven Mittel (Kollodion), gelöst als lichtempfindliche Schichte im Kopierprozesse. Man stellt das Urankollodion nach Ost in der Weise her, dass man eine alkoholische Uranylnitratlösung 1 : 2 (9 Thle.) mit Silbernitratlösung 1 : $^1/_2$ (1 Thl.) mischt und Kollodion, (16 Thle.) welches geringe Mengen von Ricinusöl und Canadabalsam enthält zufügt. Man giesst die Lösung auf Papier. Belichtet wird unter einem Negative, wobei man ein braunes Bild erhält. Es entsteht nämlich unter dem Einflusse des Lichtes Uranosalz, welches das Silbersalz reduziert. Die

---

[1]) Pbotogr. Arch. 1865, S. 326 u. 393.
[2]) Photogr. Corresp. 1894. S. 116.
[3]) Photogr. Corresp. 1894. S 118.
[4]) Photogr. Corresp. 1894, siehe auch S. 199 in diesem Buche.
[5]) Eders Handb. der Photogr. 13. Heft 1888, S. 207.

Bilder werden mit verdünnter Essigsäure (1 : 250) gewaschen, in einem Rhodangold-Tonbade getont und dann fixiert; das Verfahren führt nach seinem Erfinder den Namen „Wothlytypie“. Auch Mischungen von Uranylnitrat mit Kollodion und Platin- oder Palladiumsalzen können zur Bilderzeugung dienen.

Uranylchlorid (Uranoxychlorid, Uranchlorid) UO_2Cl_2, MG. = 341,8 wird durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure erhalten und stellt eine gelbgraue zerfliessliche Masse dar, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

Das Uranylchlorid ertheilt nach E. Valenta der Chlorsilberkollodionemulsionen für den Auskopierprozess, wenn es an Stelle anderer Chloride theilweise oder ganz zum Chlorieren verwendet wird, die Eigenthümlichkeit, dass mit solchen Emulsionen hergestellte Papiere sehr harte Kopien liefern, d. h. dass dieselben eine sehr kurze nur wenig Tonabstufungen enthaltende Skala (kurze Gradation) zeigen. Solche Papiere eignen sich daher für dünne kraftlose verschleierte Negative, mit denen sie immer noch brillante Kopien geben[1]).

Fällt man ein Uranylsalz mit Natronlauge, so erhält man einen gelben Niederschlag von Natriumuranat $Na_2U_2O_7$, welches Salz als Farbe den Namen Urangelb führt und in der Glas- und Porzellanmalerei sowie zur Herstellung des gelbgrünen Uranglases Verwendung findet.

Gruppe des Zinns.

Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium und Thorium.

Zinn.

Symb. = Sn. AG. = 118,8.

Das Zinn ist ein schon seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall, obwohl es sich nicht im gediegenen Zustande, sondern nur gebunden in der Natur vorfindet. Es wird aus seinem Haupterze, dem Zinnstein, durch Schmelzen des entsprechend vorbereiteten Materiales mit Kohle und Zusatz von etwas Kalk gewonnen. Reines Zinn ist fast silberweiss, hat das spez. Gew. = 7,3, ist ziemlich weich, knirscht beim Biegen (Zinngeräusch) und schmilzt bei 231 ° C. An der Luft verändert es sich nur wenig, weshalb es zum Schutze für Eisengegenstände verwendet wird (Weissblech, verzinnter Draht u. s. w.). Im geschmolzenen Zustande oxydiert es sich oberflächlich, sehr stark erhitzt verbrennt es zu Zinndioxyd SnO_2.

Das Zinn findet ferner Verwendung als Zusatz zum Schriftmetalle beim Hintergiessen von Galvanos, ferner zur Herstellung verschiedener Legierungen (Bronce, Kanonenmetall, Britanniametall, Schnellloth u. A.).

Mit Sauerstoff giebt es zwei Verbindungen: das Stannooxyd (Zinnmonoxyd) und das Stannioxyd (Zinndioxyd), welches letztere

---

[1]) Photogr. Corresp. 1895, S. 378.

den Charakter einer Säure insofern besitzt, als es mit starken Basen Salze zu bilden vermag, weshalb es auch den Namen Zinnsäure führt.

Stannoverbindungen.

Stannooxyd (Zinnmonoxyd, Zinnoxydul) SnO, MG. = 134,8 entsteht beim Erhitzen von Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ in einer inaktiven Atmosphäre als schwarzbraunes Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Zinndioxyd verbrennt.

Stannohydroxyd (Zinnoxydulhydrat) MG. = 152,8 wird durch Fällung einer Stannochloridlösung mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag erhalten. Es ist in Kalilauge löslich und diese Lösung scheidet beim langsamen Erhitzen schwarze Krystalle von Zinnmonoxyd ab. Beim Kochen der Lösung wird Kaliumstannat K_2SnO_3 gebildet und metallisches Zinn ausgeschieden.

Das Hydroxyd bildet beim Auflösen in Säuren Salze, von denen das Stannochlorid (Zinnchlorür, Zinndichlorid) $SnCl_2 + 2 H_2O$, MG. = 225,6, ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt, welches in der Färberei unter dem Namen „Zinnsalz“ verwendet wird. Die Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und es scheidet sich basisches Zinnchlorür ab. Das Zinnchlorür findet als Reduktionsmittel zur Fällung von Metallen (Silber, Quecksilber) Anwendung. Es dient ferner als chemischer Sensibilisator in der Photochromie, indem es die Bildung von Silbersubchlorid befördernd wirkt. Eine Zinnchlorürlösung, welche etwas Chlorid enthält, giebt mit Aurichlorid einen purpurfarbigen Niederschlag (Purpur des Cassius) welcher in der Porzellanmalerei als Farbe verwendet wird. Durch Auflösen von Zinn in Schwefelsäure erhält man Stannosulfat.

Leitet man in eine Zinnchlorürlösung Schwefelwasserstoff, so fällt Stannosulfid (braunes Zinnchlorür, Zinnmonosulfid) SnS, MG. = 150,8, welches sich in konzentrierter Salzsäure löst. In Alkalimonosulfidlösungen ist es unlöslich; aus Polysulfidlösungen (gelbes Schwefelammonium) nimmt es erst Schwefel auf und löst sich dann zu Sulfostannaten z. B. K_2SnS_3. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren, gelbes Stannisulfid (Zinndisulfid) SnS_2 aus.

Einige Oxydulsalze des Zinns verhalten sich dem Lichte gegenüber umgekehrt, wie die meisten lichtempfindlichen Metallsalze; sie werden nicht reduziert, sondern oxydiert. (Liesegang). Man kann daher z. B. auch auf mit Stannobromidlösung getränktem Papier durch Kopieren unter einem Diapositive und Entwickeln mit Silbernitratlösung ein Silberbild erhalten, indem das unbelichtete Stannobromid Silber aus der Entwicklerlösung reduziert. Nach Liesegang[1]) wirken Ameisensäure, Milchsäure, insbesondere aber Natriumarsenit fördernd auf die Lichtempfindlichkeit des Stannobromides. Lichtempfindliches Zinnpapier lässt sich auch mit gewissen organischen Verbindungen (z. B. p-Amidophenol) entwickeln, welche Körper bei der Entwicklung des

---

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 243.

unter einem Negative belichteten Zinnpapieres oxydiert werden und so ein Bild geben, das aus dem betreffenden dabei entstandenen Farbstoffe besteht.

Stanniverbindungen.

Stannioxyd (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid) $Sn O_2$, MG. = 150,8 findet sich in der Natur als Mineral (Zinnstein). Es ist sehr schwer schmelzbar und verhält sich den Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Die Verbindung $H_2 Sn O_3$ wird erhalten, wenn man Stannichlorid mit Ammoniak fällt und wenn man Zinn mit Salpetersäure oxydiert.

Sie stellt in beiden Fällen ein weisses Pulver dar, nur ist dasselbe im ersteren Falle in Säuren leicht löslich, während es im letzteren unlöslich ist. Die Verbindung tritt also in zwei Modifikationen auf. Sie bildet in beiden Fällen mit Metallen Salze; man bezeichnet die lösliche Verbindung als Zinnsäure, die unlösliche als Metazinnsäure.

Das Natriumsalz der Zinnsäure, das Natriumstannat $Na_2 Sn O_3 + 4 H_2 O$ bildet farblose Krystalle und führt im Handel den Namen Präpariersalz. Es wird als Beize im Kattundruck verwendet.

Stannichlorid (Zinnchlorid, Zinntetrachlorid) $Sn Cl_4$, MG. = 260,0, entsteht beim Erhitzen von Zinn im Chlorgasstrome und beim Auflösen von Zinn in Königswasser.

Es bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser ein krystallinisches Hydrat bildet und sich in viel Wasser klar löst. Zinntetrachlorid wird in der Färberei verwendet.

Es wirkt dem Eisenoxalatentwickler zugesetzt als Beschleuniger.

Nansand[1]) empfiehlt folgenden Oxalatentwickler mit Zinnchloridzusatz: Zinnchlorid 3, Oxalsäure 2, Kaliumoxalat 40, Eisenvitriol 5 und Wassser 500 Thle. Oxalsäure und Zinnchlorid werden in Wasser gelöst, gekocht und dann das Kaliumoxalat und zuletzt der Eisenvitriol aufgelöst. Der Entwickler soll sehr energisch wirken.

Stannisulfid (Zinnsulfid, Zinndisulfid, zweifach Schwefelzinn) $Sn S_2$, MG. = 182,8, entsteht als gelbbrauner Niederschlag, wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, während es auf trockenem Wege durch Sublimation eines Gemenges von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak in Form goldgelber krystallinischer Schuppen (Mussivgold) erhalten wird. Dasselbe hat ein spez. Gew. = 4,6 und fühlt sich fettig an. Man benutzt es an Stelle von Goldbroncepulver zum Bedrucken von Cartons für Photographien. Obwohl es sich als sehr widerstandsfähig gegen Säuren (Salzsäure, verdünnte Salpetersäure) zeigt, bewirkt es dennoch, wenn beim Aufbringen auf die Schrift Stäubchen an jenen Stellen der Cartons kleben bleiben, wo das Bild aufgezogen wird, das Entstehen von weissgelben Punkten in der Bildschichte.

An das Zinn schliessen sich die seltenen Elemente dieser Gruppe, das Titan, Germanium, Zirkonium und das Thorium an, welche hier eine kurze Besprechung finden sollen.

---

[1]) Photogr. Chron. 1895, S. 275.

Titan. Symb. = Ti. AG. = 48,0 ist ein seltenes Element, welches in Bezug seiner chemischen Eigenschaften sich sehr an das Zinn anschliesst.

Das in diese Gruppe gehörige Germanium Symb. = Ge, AG. = 72,3, ist noch viel seltener, indem es bisher nur in Argyrodite und in sehr kleiner Menge im Euxenit gefunden wurde.

Dagegen ist das Zirkonium Symb. = Zr, AG. = 90,4 häufiger, es bildet das Mittelglied zwischen Zinn und Silicium und tritt wie dieses letztere Element in verschiedenen allotropen Modifikationen auf. Das Zirkoniumoxyd ZrO_2 ist ein weisses sehr schwer zum Sintern zu bringendes Pulver, welches selbst im Knallgasgebläse nicht schmilzt, aber ein intensiv weisses Licht ausstrahlt, weshalb es an Stelle des Kalkes zur Herstellung von Hydroxygengaslicht zu Projektionszwecken, in der Mikrophotographie u. s. w. verwendet wird. (Siehe S. 6).

Thorium Th = 231,9 ist ein seltenes Element, welches sich in mehreren Mineralien z. B. in Thorit findet. Es bildet farblose Salze, von denen das Nitrat zur Herstellung der Glühstrümpfe für das Auersche Gasglühlicht verwendet wird. (Siehe S. 123).

Antimongruppe.

Antimon, Wismuth, Vanadin, Niob, Tantal.

Antimon.

Symb. = Sb. AG. = 119,6.

Das Antimon kommt sowohl gediegen als an verschiedene Elemente gebunden in der Natur vor, das häufigste Erz ist der Antimonglanz oder das Grauspiessglanzerz Sb_2S_3, aus dem es durch Erhitzen mit dem halben Gewichte Eisen als weisses, glänzendes, krystallinisches Metall erhalten wird, welches sehr spröde ist, bei 450° C. schmilzt und bei Weissgluth verdampft. Es hat das spez. Gew. = 6,75. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Antimontrioxyd Sb_2O_3, Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure, Salz- oder Schwefelsäure löst es nicht, von Königswasser wird es dagegen leicht gelöst.

Das Antimon findet Verwendung zur Herstellung einer Anzahl von Pigmentfarben, ferner zur Bereitung verschiedener Legierungen, unter denen das Letternmetall die wichtigste ist. Dasselbe besteht aus Blei mit wechselndem Antimon- (15—25%) und Zinngehalt (0—22%). Das Stereotypmetall besteht gewöhnlich aus 100 Thln. Blei, 15 Thln. Antimon und 3 Thln. Zinn.

Sehr fein vertheiltes Antimon dient als Anstrichfarbe (Eisenbronce).

Käufliches Antimon enthält fast immer Blei, Eisen, häufig auch Arsen, Kupfer und Schwefel. Verhältnismässig reines Metall zeigt, wenn es in Kegelformen gegossen wird, an der Grundfläche in Folge eintretender Krystallisation einen breitstrahligen Stern (Regulus antimoni

stellatus). Arsenhaltiges Antimonmetall giebt auf der Kohle vor dem Löthrohr einen Knoblauchgeruch.

Die Oxyde des Antimons entsprechen jenen des Arsens und es existiert ausser den beiden Oxyden Sb_2O_3 und Sb_2O_5 noch ein drittes Sb_2O_4.

Antimontrioxyd (Antimonoxyd, Antimonigsäure-Anhydrid) Sb_2O_3, MG. = 287,2 bildet sich, wenn Antimonmetall an der Luft verbrennt oder wenn das Trichlorid mit Natriumcarbonat versetzt wird:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Weisses Pulver in Salzsäure leicht zu Trichlorid löslich, in Weinsteinlösung löst es sich zu Kaliumstibiotartrat (Brechweinstein). Die Salze, welche das Antimontrioxyd bildet, leiten sich von den Hydraten $Sb(OH)_3$ und $SbO \cdot OH$ ab. Dem ersteren entspricht z. B. das Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$, dem letzteren das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$. (Man bezeichnet die Gruppe SbO als Antimonyl).

Antimonpentoxyd (Antimonsäure-Anhydrid) Sb_2O_5, MG. = 319,2 bildet ein hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in das Oxyd Sb_2O_4 übergeht. Es bildet Salze, aus denen Salpetersäure die Antimonsäure $HSbO_3$ abscheidet. Aus dem Pentachlorid $SbCl_5$ scheidet sich bei Wasserzusatz ein weisser Niederschlag die Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$ ab, deren Natronsalz in Wasser schwer löslich ist.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, MG. = 225,8 wird durch Einwirkung von Chlorgas auf Antimonmetall als weiche butterartige Masse (Antimonbutter) erhalten. Es schmilzt bei 72° C. und siedet bei 180° C. Giesst man die Lösung des Antimontrichlorides in Wasser, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich in ein Pulver von nadelförmigen Krystallen, das Algarothpulver $2\,SbOCl \cdot Sb_2O_3$ verwandelt. Das Antimonoxychlorid SbOCl erhält man durch Erhitzen von Antimontrichlorid mit Weingeist auf 160° C.

Das Antimonpentachlorid $SbCl_5$, MG. = 296,6 ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in das Trichlorid und in Chlor zerfällt.

Antimontrisulfid Sb_2S_3, MG. = 335,2 findet sich in der Natur als Grauspiessglanz; künstlich wird es durch Fällen einer salzsauren Antimonlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes orangefarbiges Pulver erhalten.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5, MG. = 399,2 ist ein schön orangefarbenes Pulver und führt in der Pharmacopoea der Namen Goldschwefel. Es wird dargestellt, wenn man Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz) mit Salzsäure zersetzt:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Natriumsulfantimonat (Schlippesches Salz) $Na_3SbS_4 + 9H_2O_2$ MG. = 481 wird erhalten durch Erhitzen von 8 Thln. trockenem Glaubersalz, 4 Thle. Antimontrisulfid und 2 Thle. Kohle; zur Schmelze wird 1 Thl. Schwefel gesetzt; nach dem abermaligen Schmelzen und Erkaltenlassen wird die Masse mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Natriumsulfantimonat bildet grosse gelbe Krystalle, welche sich an der Luft mit einer braunen Schichte von Natriumpentasulfid bedecken. Es ist leicht in Wasser löslich (1:3), die Lösung reagiert alkalisch.

Es dient zum Verstärken von Negativen. Das Silberbild wird durch Behandeln des Negatives mit einer Jod-Jodkaliumlösung in Jodsilber oder durch Behandeln mit Kaliumdichromatlösung (3 Thl. Dichromat in 500 Thle. Wasser) und Salzsäure (10 Thle.) in Chlorsilber übergeführt und hierauf in eine Auflösung von 10 Thln. Schlippe'sches Salz in 100—200 Thle. Wasser und 5 Thle. Ammoniak getaucht, in welcher es eine rothbraune Farbe annimmt (zuerst von Carey Lea angegebene Verstärkung)[1]. Die Verstärkung beruht auf der Bildung von Schwefelsilber neben jener von Antimonsulfid und ist sehr ausgiebig.

Mit Wasserstoff bildet das Antimon eine dem Arsenwasserstoffe analoge Verbindung: $Sb H_3$, MG. = 122,6, welcher Antimonwasserstoff durch Zersetzen einer Legierung von Zink und Antimon mit Salzsäure erhalten werden kann. Farbloses Gas, welches mit bläulicher Flamme verbrennt und $Sb_2 O_3$ dabei abscheidet. Beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr giebt es ähnlich wie Arsen einen Metallspiegel. Es ist giftig wie alle löslichen Verbindungen des Antimons. Unter dem Einflusse des Lichtes reagiert es auf Schwefel unter Bildung von Schwefelantimon. Spiller[2]).

Antimonfarben.[3])

Mit Hülfe von Antimonsalzen werden eine Reihe von Pigmentfarben hergestellt, welche zum Theil im Farbendruck Verwendung finden. Es sind dies folgende Farbstoffe:

Antimongelb wird durch Schmelzen von Wismuth, Schwefelantimon und Kalisalpeter und hierauf des ausgelaugten Rückstandes von antimonsaurem Wismuth mit Salmiak und Bleiglätte dargestellt. Das Antimongelb ist ein schöngelbes schweres Pulver, welches sich mit Firnissen leicht verreiben lässt.

Antimonorange wird aus Bariumsulfantimonit dargestellt; dieses letztere wird in Wasser gelöst, durch Kochen mit Schwefel in eine dem Schlippe'schen Salze analog zusammengesetzte Verbindung übergeführt und die so erhaltene Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man ein Gemenge von Antimonpentasulfid und Permanentweiss erhält, dem etwas freier Schwefel beigemengt ist, was die Verwendung als Farbe nicht stört.

Antimonzinnober ist rothes Antimonsulfid, welches im Grossen durch Einwirkung von Calciumthiosulfat auf Antimonchlorid in der Wärme hergestellt wird. (Kopp). Das Antimonzinnober stellt ein feines rothes in Wasser und Alkohol sowie in Oelen unlösliches Pulver dar, welches von verdünnten Säuren nicht angegriffen, wohl aber von kaustischen Alkalien verändert wird. Er giebt mit Firnissen gerieben ein sehr lebhaftes und reines Roth. Die damit hergestellten Farben trocknen sehr gut.

Antimonweiss. Zur Herstellung dieses Pigmentfarbstoffes wird Grauspiessglanzerz mit einer konzentrierten Eisenchloridlösung und Salzsäure bei Kochhitze behandelt. Man verdünnt die Lösung mit viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und führt denselben (Algarothpulver) durch Behandeln mit Soda in Antimonoxyd (Antimonweiss) über.

---

[1]) Photogr. Arch. 1865. S. 113 u. 145.
[2]) Fortschr. d. Phys. 1876. S. 621.
[3]) Siehe Dr. St. Mierzinsky, Die Erd- Mineral- und Lackfarben, Weimar 1881. S. 78 u. f.

Das Antimonweiss wurde als Surrogat des Bleiweisses empfohlen; es deckt sehr gut, ist an der Luft sehr beständig und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Wismuth.

Symb. = Bi. AG. = 208,4.

Findet sich gediegen und mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, aus welcher Verbindung es analog dem Antimon gewonnen wird.

Glänzend weisses, röthlich schimmerndes Metall vom spez. Gew. = 9,74, krystallisiert in grossen Rhomboedern, schmilzt bei 264° C. und verdampft bei Weissgluth. An der Luft zum Glühen erhitzt verbrennt es zu Wismuthtrioxyd Bi_2O_3, im Chlorgas entzündet sich das gepulverte Metall und verbrennt zu Trichlorid $BiCl_3$, in Salpetersäure löst es sich zu Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3$, MG. = 394,4. Mit kochender Schwefelsäure giebt es Wismuthsulfat $Bi_2(SO_4)_3$, MG. = 704,8. Die meisten dieser Salze geben, wenn man die saure Lösung derselben mit Wasser verdünnt, unlösliche basische Salze wie z. B. $BiOH(NO_3)_2$ $Bi(OH)_2NO_3$, $Bi_2(OH)_4SO_4$ u. s. w.

Das Trichlorid (Wismuthchlorid) $BiCl_3$, MG. = 314,6 entsteht beim Erhitzen von Wismuth in trockenem Chlorgas; es ist eine weisse Masse, welche in schönen Krystallen sublimiert. Mit Wasser zerfällt es in Oxychlorid $BiOCl$ und Salzsäure, deshalb wird aus der starksauren Lösung durch Zusatz von viel Wasser fast alles Wismuth gefällt.

Das Sulfid Wismuthtrisulfid Bi_2S_3 wird aus Wismuthsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt und ist in Schwefelammonium unlöslich.

Man benutzt das Wismuth zur Herstellung von leicht schmelzbaren Legierungen wie z. B. Pb (8), Bi (15), Sn (4) und Cd (3 Thl.), Schmp. = 60° C. Eine solche Legierung bestehend aus 3 Thln. Blei, 2 Thln. Zinn und 5 Thln. Wismuth Schmp. = 91,6 dient zum Abklatschen von Holzschnitten. Das Wismuth bewirkt die Ausdehnung beim Erstarren und damit die Schärfe des Abklatsches; auch zur Stereotypie dienen ähnliche Legierungen.

Ein basisches Wismuthnitrat dient unter dem Namen Wismuthweiss (Blanc d'Espagne) als Farbe. Es theilt mit dem Bleiweiss dessen Empfindlichkeit gegen Schwefel und wird selten mehr benutzt.

Die Wismuthsalze sind lichtempfindlich, was bereits Senebier (1782) bekannt war. Papier, welches mit Wismuthchlorid getränkt wird, bräunt sich fast ebenso schnell im Lichte wie Silberchlorid, indem das Chlorür Bi_2Cl_4 entsteht, aber die Intensität der Färbung bleibt ganz erheblich gegen jene des letzteren zurück. Die Empfindlichkeit kann durch Zusätze von Oxalsäure, Natriumoxalat, Natriumphosphat, Zucker, Leim u. A. gesteigert werden, Alkalicarbonate verhindern die Färbung im Lichte, Glycerin desgleichen. Beim Liegen im Dunkeln verschwindet die Färbung des belichteten Wismuthchlorides wieder, indem das entstandene Chlorür oxydiert wird. Liesegang.[1]). Wismuthnitrat ertheilt den Albuminbildern einen kastanienbraunen Ton (Balsamo).

[1]) Photogr. Arch. 1893. S. 177.

Vanadin.

Symb. = V. AG. = 51,2.

Das Vanadin ist ein selteneres Element. Es stellt im reinen Zustande ein graues krystallisches Pulver dar, welches sich bei näherer Betrachtung unter der Loupe als aus silberweissen Körnern bestehend erweist. Das spez. Gew. des Vanadins ist = 5,5, es oxydiert an der Luft langsam, rasch beim Erhitzen. Vanadin bildet mit Sauerstoff fünf Oxyde V_2O, V_2O_2, V_2O_3, V_2O_4 und V_2O_5, von denen das Pentoxyd V_2O_5, MG. = 182,4 basischen Oxyden gegenüber die Rolle einer Säure spielt, indem es mit denselben eine Reihe gefärbter oder ungefärbter Salze bildet. Diese Salze entsprechen bezüglich ihrer Zusammensetzung jenen der Phosphorsäuren (siehe S. 35).

Das im Handel erhältliche Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 stellt ein weisses Pulver dar, welches sich in Wasser löst, in Salmiaklösung jedoch fast unlöslich ist und beim Glühen reines Pentoxyd hinterlässt.

Die übrigen Oxyde: V_2O, V_2O_2, V_2O_3 und V_2O_4 scheinen sämmtlich Basen zu sein, welche mit Säuren Salze zu bilden vermögen. Von diesen Letzteren wirken die der niedersten Oxydationsstufen als kräftige Reduktionsmittel. Die Salze des Vanadinoxyduls V_2O_2 haben sich bis jetzt nicht isolieren lassen und sind nur in Lösungen bekannt.

Eine solche Lösung erhält man, wenn man eine mit 50 Thln. Wasser verdünnte Lösung von Vanadinsäure in heisser konzentrierter Schwefelsäure mit Zink reduziert. Die anfangs rothe Lösung nimmt dabei erst eine blaue, dann eine grüne und endlich eine violette Färbung an. In der letzterwähnten Form enthält sie Vanadinoxydulsalz und stellt eine kräftige Entwicklungsflüssigkeit dar (Lumière), welche zur Hervorrufung des latenten Bildes benutzt werden kann.

Die Vanadinsalze sind lichtempfindlich, Lumière[1]) untersuchte diesbezüglich das Chlorür, Phosphat und Tartrat. Insbesonders geeignet zur Herstellung von Kopien erwies sich das Kaliumvanadintartrat, wie man es durch Behandeln von Vanadinpentoxyd mit Kaliumditartratlösung erhält. Die damit präparierten Papiere halten sich gut, doch ist der Preis des Vanadinpräparates ein so hoher, dass diese Art Verwendung praktisch von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Das Natriumvanadat wird in der Photographie zur Herstellung von Lichtpausen in Anilinschwarz verwendet, H. Endemann[2]). (Siehe S. 158).

Tantal Symb. = Ta. AG. = 182 und Niob Symb. = Nb. AG. = 93,7 sind beide seltene in diese Gruppe gehörige Elemente, welche in der Natur fast immer zusammen vorkommen und in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit aufweisen.

Tantal ist als schwarzes Pulver bekannt, das selbst von Königswasser nicht angegriffen wird, aber erhitzt zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 66.
[2]) Eders Handb. d. Photogr. 13. Heft, 1888, S. 251.

verbrennt. Dieses verhält sich basischen Oxyden gegenüber als Säure; beim Behandeln mit Kalilauge erhält man Kaliumtantalat $KTaO_3$, welches durch Salzsäure unter Abscheidung von Tantalsäure zerlegt wird.

Metalle der Goldgruppe.

Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium.

Gold (Aurum).

Symb. = Au. AG. = 196,7

Das Gold findet sich meist gediegen; selten verbunden mit anderen Elementen in einigen Mineralien. Gediegen kommt es entweder eingesprengt im Quarz und in anderen Gesteinsarten vor oder man findet es im Gerölle und Sande von Flüssen sowie in ehemaligen Flussbetten (Goldseifen). Es wird aus dem entsprechend zerkleinerten goldführenden Gesteinen mittels Quecksilber extrahiert (Amalgamationsprozess) oder auf nassem Wege in Lösung gebracht. Aus dem goldhältigen Flusssande gewinnt man es, da es gegenüber den Sandkörnern ein hohes spezifisches Gewicht besitzt, durch Schlämmen (Waschgold).

Das Gold hat eine gelbe Farbe, starken Glanz und ist im reinen Zustande sehr weich und dehnbar, aus 0,06 g Gold kann man ein Blatt von 3,88 □ dcm schlagen. Derartige dünne Goldblättchen (Blattgold) lassen grünes Licht durch (Unterschied vom unechten Blattgold).

Das spezifische Gewicht des Goldes ist = 19,34 bei 17,5 °C., es schmilzt bei 1200 °C., behält an der Luft stets seinen Glanz und wird von einfachen Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Chlorhältige Flüssigkeiten greifen Gold an; Königswasser wird deshalb zum Auflösen von Gold verwendet. Desgleichen greift Brom Gold an. Aus seinen Lösungen durch Reduktionsmittel (Eisenvitriollösung) niedergeschlagen zeigt es keinen Glanz, sondern stellt ein zartes braunes Pulver dar.

Durch Zerreiben der Abfälle von der Blattgoldfabrikation wird ein glänzendes Metallpulver die sogenannte „echte Goldbronce“ erhalten, welche zum Vergolden der Ränder von Cartons für Photographien dient und auch zur Herstellung des Golddruckes derselben benutzt wird.

Reines Gold ist zu weich, um für sich zur Herstellung von Münzen, Geräthen u. dgl. verwendet zu werden; es vereinigt sich aber leicht mit verschiedenen Metallen zu Legierungen, von denen jene mit Kupfer (rothe Karatierung), mit Silber (weisse Karatierung) und mit beiden Metallen (gemischte Karatierung) praktische Verwendung finden. — Die Goldlegierungen sind härter als das reine Gold, die Farbe der Kupferlegierungen ist eine orangegelbe bis rothe, jene der Silberlegierungen blassgelb bis weiss.

Das Gold giebt mehrere Reihen von Verbindungen, von denen die Auriverbindungen die beständigeren sind.

Auroverbindungen.

Aurooxyd (Goldoxydul) Au_2O, MG. = 409,4. Wird durch Zersetzung des korrespondierenden Chlorürs, AuCl mit kalter Kalilauge erhalten. Ein Theil des Aurooxydes löst sich in der Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem Gold ausgeschieden wird und Kaliumaurat ($KAuO_2$) entsteht, was auf die Anwesenheit einer goldreicheren Verbindung in der Lösung schliessen lässt. (Goldtonbäder mit dissoziierenden alkalisch reagierenden Salzen).

Nach Krüss[1]) ist das reine Oxydul ein violettes Pulver, welches im frisch gefällten Zustande in Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung geht, aus welcher Lösung beim Kochen Aurohydroxyd (AuOH) als dunkelvioletter Niederschlag ausfällt, der frisch gefällt in Alkalien löslich ist.

Aurochlorid (Goldchlorür) AuCl, MG. = 232,1. Wird aus dem Aurichlorid durch Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes unter Umrühren auf 185° C., bis die Chlorentwicklung aufhört und der Rückstand gelblich weiss geworden ist, dargestellt. Das Aurochlorid ist unlöslich in Wasser, mit dem es in Chlorid und Metall zerfällt, welcher Vorgang durch Wärme und Licht beschleunigt wird.

Die Doppelsalze des Aurochlorides das Kaliumaurochlorid $KCl \cdot AuCl$ und das Natriumaurochlorid $NaCl \cdot AuCl$ spielen bei den photographischen Tonungsprozessen eine Rolle, indem sie bei der Herstellung gewisser Goldbäder aus dem gebildeten Aurichlorid entstehen und den Tonungsprozess günstig beeinflussen.

Aurobromid (Goldbromür) AuBr, MG. = 276,5 graugelbes Pulver in Wasser unlöslich.

Aurojodid (Goldjodür) AuJ, MG. = 323,2 kann durch Umsetzung von Aurochlorid mit Kaliumjodid als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden.

Auronatriumthiosulfat (Auronatriumhyposulfit, unterschwefligsaures Goldoxydulnatron, Sel d'or) $(Na_2S_2O_3)_3 Au_2S_2O_3 + 4 H_2O$ wurde von Fordos und Gélis in der Fizeauschen Goldlösung (Gemisch aus 500 Wasser, 1 Goldchlorid und 500 Wasser, 3 Natriumthiosulfat), welche zum Tonen der Daguerrotypien diente, entdeckt.

Zur Darstellung des Salzes (wird 1 Thl. Aurichlorid in 50 Thle. Wasser gelöst und diese Lösung portionenweise zu einer solchen von 3 Thln. Natriumthiosulfat gegossen. Die Lösung färbt sich nach jedem Goldzusatze roth, welche Farbe sich rasch wieder verliert. Zur farblosen Lösung wird absoluter Alkohol gefügt, wobei das Doppelsalz gemengt mit anderen Substanzen ausfällt, von denen es durch oftmaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol getrennt wird. Es ist als rein zu betrachten, wenn es 37,5 % Gold enthält.

Das Auronatriumthiosulfat ist ein farbloses süssschmeckendes in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz, dessen wässerige Lösung von verdünnten Säuren nicht zersetzt wird; Schwefelwasserstoff fällt Schwefelgold, aber weder Ferrosalze noch Oxalsäure reduzieren Gold

[1]) Ann. Chem. Bd. 237, S. 287.

daraus. Dagegen gelingt die Fällung leicht mit salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali (Lainer)[1]. Aus dem analogen Bariumsalze lässt sich mittels Schwefelsäure die Säure $(H_2 S_2 O_3)_3 Au_2 S_2 O_3$ abscheiden (Fordos und Gélis).

Das Auronatriumthiosulfat bildet den wirksamen Bestandtheil der gebräuchlichen Tonfixierbäder.

Analog dem Auronatriumthiosulfat sind einige von Himly[2] dargestellte Doppelsalze mit schwefliger Säure zusammengesetzt, von denen das Salz $(Na_2 SO_3)_3 \cdot Au_2 SO_3 + 3 H_2O$ beim Eintropfen von Goldchloridlösung in eine erwärmte konzentrierte alkalische Lösung von Natriumsulfit entsteht.

Diese Salze eignen sich für Tonungszwecke nicht, wie vom Verfasser angestellte Versuche ergeben haben.

Aurosulfid (Goldmonosulfid, Goldsulfür) Au_2S, MG. = 425,4, wird aus heisser Aurichloridlösung durch Schwefeldioxyd gefällt. In Schwefelnatrium löst sich der Niederschlag auf und aus dieser Lösung krystallisiert Natriumaurosulfid $Na_2 S Au_2 S + 8 H_2O$ in schön gelben, in Alkohol und Wasser löslichen Krystallen, welche sich an der Luft zersetzen und braun werden, aus.

Auroaurioxyd (Goldoxyduloxyd) $Au_2 O_2$, MG. = 425,4. Feines Pulver von ockerbrauner Farbe, welches sehr hygroskopisch ist und sich mit Wasser sofort unter Bildung des Hydroxydes $Au_3 O_2(OH)_2$ vereinigt, welches ein lockeres schwarzes Pulver von krystallinischer Struktur darstellt. Kalilauge löst Auroaurioxyd nicht, Salpetersäure führt es in Gold und Trioxyd über. Bekannt ist nur ein Salz, das Auroaurisulfat $Au_2(SO_4)_2$.

Auroaurisulfid (Golddisulfid, Goldsulfürsulfid) $Au_2 S_2$, MG. = 457,4. Entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte neutrale Lösung von Aurichlorid; schwarzer in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen löslicher Niederschlag.

Auriverbindungen.

Aurioxyd (Goldtrioxyd, Goldoxyd, Goldsäureanhydrid) $Au_2 O_3$, MG. = 441,4. Durch Zusatz von Alkalien zu einer Aurichloridlösung wird Goldoxyd gefällt. Bei Anwendung von ätzenden Alkalien ist die Ausbeute eine geringe, da das Goldoxyd als Säure wirkt und Kaliumaurat (goldsaures Kali) $K Au O_2$ entsteht.

Krüss verwendet zur Herstellung des Aurioxydhydrates Magnesia alba, welche er der siedenden Aurichloridlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Salpetersäure 1 : 2 digeriert. Das reine Aurihydroxyd $Au(OH)_3$ ist ein ockerbraunes Pulver, welches sich starken Säuren gegenüber als Base, starken Basen gegenüber als Säure verhält und daher zwei Reihen von Salzen liefert: Aurisalze und Aurate.

---

[1] Verarbeitung photogr. Rückstände 1895. S. 81.

[2] Ann. Chem. Pharm. Bd. 56. S. 259 u. Bd. 59, S. 95.

Die Aurate leiten sich von der Goldsäure $HAuO_2$ ab, welche aus dem Aurihydroxyd durch Wasseraustritt entsteht: $Au(OH)_3 = H_2O + HAuO_2$. Diese Salze sind so beständig, dass sie sich mit metallischem Silber nicht mehr umsetzen. (Ursache der Unwirksamkeit stark alkalischer Tonbäder nach kurzer Zeit. — Inaktivwerden der Goldbäder) Davanne und Girard[1]), P. Mercier[2]).

Das Kaliumaurat (goldsaures Kali) $KAuO_2 + 3 H_2O$, MG. = 321,7 entsteht beim Auflösen des frisch gefällten Aurihydrates in Alkalien, ferner beim Erhitzen einer mit Alkalien versetzten Aurichloridlösung (Frémy) sowie beim längeren Stehen von kalten, alkalischen Goldchloridlösungen (alkalischen Goldtonbädern). Es ist fast farblos, löst sich leicht in Wasser und die Flüssigkeit zeigt eine alkalische Reaktion. Mit den Lösungen der alkalischen Erden und mit Metallsalzen giebt es meist unlösliche Aurate.

Wenn man zu einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumaurat tropfenweise eine Kaliumsulfitlösung setzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun unter Abscheidung von schön gelben nadelförmigen Krystallen. Dieses Salz dürfte der Formel $KAu(SO_3K)_4$ entsprechen und ist sehr leicht unter Goldabscheidung zersetzbar. Die Zersetzung erfolgt beim Lösen in Wasser freiwillig.

Aurichlorid (Goldchlorid) $AuCl_3$, MG. = 302,9. Zur Darstellung von Aurichlorid verwendet man gewöhnlich Münzen, Goldabfälle u. s. w., welche in Königswasser am Wasserbade gelöst werden. Die saure Goldlösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei das eventuell vorhandene Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird mit Eisenvitriol- oder besser Ferrochloridlösung gefällt, indem man sie in diese Lösungen giesst; das erhaltene Goldpulver wird mit verdünnter Salzsäure digeriert und mit Wasser gewaschen. Das so dargestellte Gold ist nicht absolut chemisch rein, aber für die Herstellung von Goldchlorid für photographische Zwecke vollkommen genügend gereinigt. Es wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand mässig erhitzt. Man erhält auf diese Art eine braune zerfliessliche Masse (Braunes Goldchlorid), welche immer etwas freie Salzsäure enthält, da das in der Königswasserlösung enthaltene Wasserstoff-Goldchlorid $HAuCl_4$ den Wasserstoff beim Erwärmen nur schwierig abgiebt. Beim Erhitzen auf ca. 185^0 zersetzt es sich in Aurochlorid und freies Chlor (siehe oben).

Das braune Goldchlorid ist sehr hygroskopisch und wird deshalb gewöhnlich in Mengen von je einem Gramm in Glasröhrchen eingeschmolzen in den Handel gebracht. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und in einigen ätherischen Oelen mit gelber Farbe auf und ist das in der Photographie zu Tonungszwecken zumeist verwendete Goldsalz.

---

[1]) Photogr. Arch. 1864. S. 217.

[2]) Virages et Fixages, Paris 1892.

Nach Krüss ist chemisch reines Aurichlorid nicht lichtempfindlich, wohl aber wird es in Berührung mit organischen Substanzen sofort lichtempfindlich, weshalb sich wässerige Aurichloridlösungen nur langsam, alkoholische und ätherische dagegen schnell zersetzen.

Ausser dem „braunen Goldchlorid“ kommt noch ein gelbes Salz in nadelförmigen Krystallen in den Handel. Es ist dies das bereits erwähnte Wasserstoffgoldchlorid $H Au Cl_4 + 4 H_2 O$, MG. = 411,3, welches durch wiederholtes Eindampfen einer Goldlösung in Königswasser mit Salzsäure und Krystallisierenlassen über Schwefelsäure und Kalk erhalten wird. Die Lösung dieses Salzes reagiert stark sauer und wird daher seltener verwendet.

Goldchloridlösungen geben mit ätzenden Akalien und alkalischen Erden allmählich gelbe bis gelbbraune Niederschläge (bei Ueberschuss von Alkali geht ein grosser Theil des Goldes als Aurat in Lösung), welche Verbindungen von Aurioxyd mit diesen Basen darstellen. Ammoniak schlägt Knallgold, welche Verbindung besonders im trockenen Zustande sehr leicht und heftig explodiert, nieder, auch Ammoniumcarbonat wirkt so, während die Alkalicarbonate ähnlich den ätzenden Alkalien wirken. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Aurisulfid, welches sich in Schwefelammonium besonders leicht nach Zusatz von Kalilauge löst. Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür bringt einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur, Purpur des Cassius) hervor. Ferrosalze scheiden aus Goldlösungen metallisches Gold ab, die Flüssigkeit erscheint in durchfallendem Lichte schwarzbraun bis violett je nach dem Goldgehalte. Desgleichen wirkt Oxalsäure reduzierend auf Goldlösungen (grünlichschwarzer Niederschlag). Cyankalium erzeugt einen gelben Niederschlag von Auricyanid, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unter Bildung eines Doppelsalzes löslich ist (siehe Cyan).

Mercuronitrat fällt Aurooxyd und Mercurochlorid, Silbernitrat giebt Aurioxyd und Silberchlorid. Viele Metalle wie Quecksilber, Silber, Palladium reduzieren aus Goldchloridlösungen das Metall (Tonungsprozesse, siehe unten), Phosphor, phosphorige Säure, Stickoxyd, Nitrite, Antimonchlorür, arsenige Säure reduzieren ebenfalls — ferner wirken Gerbsäure, Weinsäure, Gallussäure in diesem Sinne.

Organische Substanzen, wie Papier, Leinwand, Seide, Wolle, die Haut u. A. werden im Lichte, wenn sie mit Goldchloridlösung in Berührung kommen, roth bis violett gefärbt.

Das Wasserstoffgoldchlorid verhält sich wie eine Säure und bildet wohlcharakterisierte Salze, denen die allgemeine Formel $\overset{I}{M} Au Cl_4$ zukommt. Man erhält dieselben durch Eindampfen vermischter Lösungen ihrer Bestandtheile.

Kaliumaurichlorid (Goldchloridkalium) $K Au Cl_4$, MG. = 377,3 wird nach Lainer[1]) in der Weise hergestellt, dass man 100 g Gold in Königswasser löst, wiederholt mit Salzsäure abdampft, um die Salpetersäure zu entfernen und dann die konzentrierte Lösung mit 38 g Kaliumchlorid versetzt, welches vorher in möglichst wenig Wasser gelöst wurde.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1891, S. 118 und Photogr. Corresp. 1890.

Aus der konzentrierten Lösung krystallisiert über Kalk und Schwefelsäure unter einer Glasglocke das Salz in gelben nadelförmigen Krystallen, welche von der Mutterlauge getrennt, umkrystallisiert und bei 100 bis 110° C. getrocknet werden, um jede Spur anhängender Salzsäure zu vertreiben. Das so hergestellte Salz ist wasserfrei und enthält 52·03 % Gold.

Das wasserfreie Kaliumaurichlorid ist luftbeständig, leicht löslich und eignet sich sehr gut zur Herstellung von Goldtonbädern, ist aber im Handel schwer erhältlich. Das Handelsprodukt entspricht der Formel $K Au Cl_4 + 2 H_2 O$ und bildet prismatische an der Luft verwitternde gelbe Krystalle, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Das Kaliumaurichlorid schmilzt beim Erhitzen und giebt Chlor ab. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben Masse, welche der Hauptmenge nach, aus Kaliumaurochlorid $K Au Cl_2$ besteht und mit Wasser behandelt, unter Abscheidung von Gold zerfällt.

Natriumaurichlorid (Natriumgoldchlorid, Goldsalz) $Na Au Cl_4 + 2 H_2 O$, MG. = 397,3 wird dargestellt, indem man 8 Thle. Gold in Königswasser löst, nach dem Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme (zur Trockene) 2 Thle. Kochsalz zufügt, in der nöthigen Menge Wasser löst und zur Krystallisation eindampft. Gelbrothe, lange prismatische Krystalle, welche luftbeständig sind und sich in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösen. Das in den Apotheken erhältliche „Auro Natrium chloratum“ der Pharm. germ. (ed. alt.) stellt ein citronengelbes trockenes Pulver dar; es enthält 30 % Gold, während das reine Natriumgoldchlorid 49,43 % Gold führt. Ein ähnliches goldarmes Präparat wird in der Glas- und Pozellanmalerei als „Gozzys Goldsalz“ verwendet.

Das Natriumgoldchlorid wird selten in der Photographie verwendet, was seinen Grund in dem Umstande haben mag, dass die käuflichen Präparate einen sehr verschiedenen Goldgehalt besitzen und häufig grössere Mengen Natriumchlorid enthalten.

Ammoniumaurichlorid (Ammoniumgoldchlorid, Chlorgoldammonium) $NH_4 Au Cl_4 + 2 H_2 O$ krystallisiert in grossen hellgelben Krystallen, welche zwar luftbeständig sind, aber bei geringer Temperaturerhöhung Wasser verlieren. Dieses Salz wird photographisch nicht verwendet.

Von weiteren Doppelsalzen wären zu erwähnen: das Calciumgoldchlorid $Ca (Au Cl_4)_2 + 6 H_2 O$, das luftbeständige Strontiumgoldchlorid $Sr(Au Cl_4)_2$ und das Magnesiumsalz $Mg(Au Cl_4)_2 + 8 H_2 O$; sie wurden zur Herstellung von Goldbädern empfohlen, fanden aber keine Verwendung in der Praxis, so dass dieselbe sich heute auf das Goldchlorid und das Kalium- und Natriumdoppelsalz beschränkt.

Die folgende Tabelle giebt die äquivalenten Mengen einiger zur Herstellung von Goldtonbädern benützten Goldsalze an.[1])

[1]) Eder, Recepte und Tabellen. IV. Aufl. 1896, W. Knapp in Halle a. S.

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Goldverbindungen.

Reines Gold	Chlorgold wasserfrei	Chlorgold kryst.	Chlorgold-Kalium	Chlorgold-Natrium	Chlorgold-Calcium	Fizeau's Salz
1	1,540	1,814	2,148	2,020	2,096	2,670
0,649	1	1,178	1,394	1,310	1,360	1,700
0,554	0,849	1	1,183	1,113	1,155	1,471
0,465	0,717	0,844	1	0,941	0.976	1,219
0,494	0,762	0,898	1,062	1	1,037	1,321
0,477	0,735	0,869	1,024	1,963	1	1,273
0,374	0,575	0,679	0,804	0,757	0,781	1

Auribromid (Goldbromid) $AuBr_3$, MG. = 436,1 wird gebildet, wenn Gold im feinvertheilten Zustande mit Brom in Berührung kommt. Es stellt eine krystallinische dunkelrothe Masse dar, welche nicht hygroskopisch ist und sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. In wässeriger Lösung ist es unbeständiger als das Chlorid und wird durch SO_2 unter Entfärbung zu Bromür und dann zu metallischem Gold reduziert.

Er existiert analog dem Wasserstoffgoldchlorid auch ein Wasserstoffgoldbromid $HAuBr_4 + 5 H_2O$, welche Verbindung luft- und lichtbeständig ist. Von dieser Verbindung lassen sich wohlcharakterisierte Salze ableiten, von welchen das Kaliumgoldbromid $KAuBr_4 + 2 H_2O$ (Bonsdorff) das bekannteste ist.

Aurijodid (Goldjodid) AuJ_3, MG. = 576,2 ist eine äusserst unbeständige Verbindung, indem es rasch in Jod und Aurojodid zerfällt. Etwas beständiger ist das Kaliumdoppelsalz $KAuJ_4$, welches aus einer Lösung von 4 Mol. Kaliumjodid und 1 Mol. Aurichlorid auskrystallisiert.

Goldtonbäder.

Wenn man eine Lösung von Goldchlorid mit feinvertheiltem, metallischem Silber oder Silbersubsalzen in Berührung bringt, so tritt eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$AuCl_3 + 3 Ag = 3 AgCl + Au \text{ respektive:}$$
$$AuCl_3 + 3 Ag_2Cl = 6 AgCl + Au \text{ ein.}$$

Man benutzt dieses Verhalten des Aurichlorides, um den Silberbildern auf photographischen Kopierpapieren, welche beim Fixieren sonst eine gelbrothe Farbe annehmen würden, eine schönere Färbung, die sich beim Fixieren nicht mehr verändert, und eine grössere Haltbarkeit zu ertheilen (Tonen oder Schönen der Kopien).

Die Goldtonbäder, welche zu diesem Zwecke benutzt werden, enthalten neben Goldchlorid oder anderen Goldsalzen noch andere Chemikalien. Man kann dieselben in zwei Klassen eintheilen 1. in Tonbäder welche keine fixierende Wirkung besitzen, und 2. in solche, bei deren Gebrauch ein theilweises oder vollkommenes Fixieren erfolgt. Zur letzteren Klasse gehören die Rhodangoldtonbäder und die Tonfixierbäder, zur ersteren die übrigen Goldtonbäder, welche man, da die tonende Wirkung derselben sehr von ihrer Reaktion beeinflusst wird, in saure, neutrale und alkalische Tonbäder eintheilt.

I. Tonbäder, welche nur eine tonende Wirkung haben.

1. Saure Goldtonbäder. Saure Goldbäder, welche Aurichlorid enthalten, greifen das Silberbild mehr oder weniger an. Enthalten solche Bäder ausserdem nur etwas grössere Mengen von freier Salzsäure, so erfolgt die Abschwächung rasch und ungleichmässig, indem die freie Salzsäure einen Theil des Silbersubchlorides in Silberchlorid überführt. Essigsäure wirkt weit günstiger als Salzsäure. Die sauren Goldbäder sind die haltbarsten, werden aber wegen der unbeliebten rothbraunen Töne, welche sie den Kopien geben, am wenigsten verwendet.

2. Neutrale Goldtonbäder. Solche Tonbäder sind im strengsten Sinne des Wortes eigentlich nur völlig neutrale Lösungen von Aurichlorid resp. dessen Doppelsalzen. Diese Lösungen werden aber in der Praxis für sich fast nie verwendet, sondern man setzt, da man gewöhnlich braunes Goldchlorid, welches stets etwas sauer reagiert, zur Herstellung der Tonbäder benutzt, schwer lösliche Carbonate oder Oxyde zu, welche die freie Säure neutralisieren und dabei wegen ihrer geringen Löslichkeit und schwachalkalischen Reaktion doch reduzierend auf das Aurichlorid wirken, ohne die Auroverbindungen, welche dabei entstehen innerhalb eines grösseren Zeitraumes (mehrerer Monate) in Aurate überzuführen, wie dies bei starkalkalischen Goldtonbädern in kürzester Zeit (einigen Tagen) bereits der Fall ist. Diese Bäder, welche der Praktiker als „neutrale Tonbäder“ bezeichnet, sind also sehr gut haltbar und insbesondere für Albuminpapier und Salzpapier zu empfehlen. Ihr Hauptrepräsentant ist das Kreidegoldtonbad, welches eine wässerige $\frac{1}{2}$ bis 1 %ige Lösung von Aurichlorid darstellt, welche pro Liter mit ein bis zwei Gramm Schlemmkreide (Calciumcarbonat) versetzt wurde. 24 Stunden nach der Bereitung ist die Lösung bereits entfärbt und kann nunmehr zur Tonung verwendet werden. Das gebrauchte Bad wird wiederum zurückgegossen und neutralisiert sich durch die abermalige Berührung mit der Kreide. Das Bad bleibt, wenn das verbrauchte Gold, durch Hinzufügen neuer Mengen von Aurichlorid von Zeit zu Zeit ersetzt wird, monatelang haltbar und liefert sehr schöne Töne.

Barium- oder Magnesiumcarbonat statt der Kreide geben weniger haltbare Bäder. Zinkoxyd und Aluminiumhxdroxyd neutralisieren ebenfalls, deren Verwendung bietet aber keinen Vorzug von jener der Kreide. Mercier.[1])

3. Alkalische Tonbäder. Wenn man zu einer Auflösung von Aurichlorid in Wasser überschüssiges Alkali fügt, so erhält man, je nach dem angewandten Alkali, der Konzentration u. s. w. Tonbäder, welche nach einer gewissen Zeit inaktiv werden d. h. nicht mehr tonen, obwohl sie Gold enthalten. Dies lässt sich in der Weise erklären, dass das Aurichlorid anfangs in Aurochlorid übergeht, welches sich mit dem überschüssigen Alkali umsetzt, wobei Alkaliaurate entstehen (siehe S. 184). Die Alkaliaurate sind aber sehr beständige Verbindungen und setzen sich mit Silber nicht mehr um.

Bei Verwendung von ätzenden Alkalien in starkem Ueberschusse tritt die Bildung von Auraten sehr rasch ein. Auch bei grösserem

[1]) Virages et Fixages 1892.

Ueberschuss von Alkalicarbonaten ist kein brauchbares Goldtonbad zu erzielen.

Dagegen erhält man sehr wirksame und gute Tonbäder, wenn man Bicarbonate, Aetzkalk, Magnesiumcarbonat, Magnesia u. dgl. verwendet.

Diese Tonbäder haben aber den Uebelstand, dass sie nicht sehr lange Zeit haltbar sind. Weit haltbarer sind jene Goldtonbäder, welche unter Zuhülfenahme gewisser alkalisch reagierender Salze (s. unten) hergestellt werden. Diese Tonbäder bilden Aurochlorid, welches sich jedoch in Folge der relativ schwachalkalischen Reaktion längere Zeit hält, so dass solche Bäder monatelang ihre Wirksamkeit behalten, bis endlich auch hier durch Einwirkung des überschüssigen Alkalis die Umsetzung in Aurate erfolgt ist und die Bäder nicht mehr tonen. Manche dieser Tonbäder liefern sehr gute Resultate, sind aber doch nicht so haltbar als neutrale oder saure Goldtonbäder.

Ihre gute Wirkung beruht, wie gesagt, auf der Bildung von Aurochlorid, welches sich mit dem Silber respektive Silbersubchlorid des Bildes nach der Gleichung:

$$Ag + Au\,Cl = Ag\,Cl + Au \text{ und } Ag_2\,Cl + Au\,Cl = 2\,Ag\,Cl + Au$$

umsestzt, also weit mehr Gold zu substituieren vermag, als dies bei Verwendung von Aurichloridbädern (siehe S. 187) der Fall ist.

Zur Herstellung von alkalischen Goldtonbädern verwendet man sehr verdünnte Aurichloridlösungen (1 : 1000 bis 2000), welche mit verschiedenen alkalisch reagierenden Körpern versetzt werden. Dabei tritt stets Entfärbung ein und zwar um so rascher, je stärker alkalisch der angewandte Zusatz reagiert, jedoch werden starkalkalische Tonbäder auch um so rascher „inaktiv“, weshalb man Zusätze von kaustischen Alkalien vermeidet. In den Chlorkalkgoldbädern wirkt der Gehalt des zugesetzten Chlorkalkes an Calciumhydroxyd in Folge seiner alkalischen Reaktion — Alkalicarbonate sowie Bicarbonate finden desgleichen Anwendung. Besser haltbare alkalische Tonbäder geben jene alkalisch reagierenden Salze starker Basen mit schwachen Säuren, welchen die Eigenschaft in grosser Verdünnung langsam zu dissoziieren innewohnt, wie dies vom Natriumborat, Natrium- und Calciumacetat, von den Phosphaten, Benzoaten, Anisaten u. A. gilt.

Am meisten von diesen Bädern werden Goldtonbäder mit Borax oder Natriumacetat (geschmolzen) verwendet. Ferner Gemische beider Salze z. B. 20 g Natriumacetat (oder 10 g Borax) 1 Liter Wasser und 40 bis 50 ccm Aurichloridlösung 1 : 100. Gut wirkt auch Calciumacetat, welches von Mercier[1]), Hermitte[2]) u. A. empfohlen wurde (20—40 Thle. Calciumacetat, 1000 Thle. Wasser, 40—50 Thle. Aurichloridlösung, 1 : 100) auch Barium-, Strontium-, Magnesium-[3]) und Zinkacetat[4]).

Aehnlich den Acetaten wirken Benzoate (30—40 g pro Liter Tonbad und 0,5—1 g Aurichlorid; das Bad wird nöthigenfalls mit

---

[1]) Virages et Fixages 1892.

[2]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893. S. 467.

[3]) Seely, The Photogr. Journ. 1886.

[4]) Mercier, a. a. O.

Kreide neutralisiert). Natriumanisat giebt gleichfalls gut haltbare Bäder (30 g auf 1 Liter $^1/_{10}$ % ige Aurichloridlösung) (Mercier a. a. O.).

Natriumsuccinat und Natriumphtalat (15 g auf 1 Liter 0,5 %ige Aurichloridlösung) — auch das Natriumpropionat und Natriumbutyrat dienten zur Herstellung alkalischer Goldtonbäder (Mercier a. a. O). Sehr alt ist die Verwendung von Wolframaten (20 g Natriumwolframat, 1 g Aurichlorid, 1 Liter Wasser), analog wirken Molybdate — die Bäder sind sehr lange haltbar.

Natriumsulfit reagiert zwar ebenfalls alkalisch, jedoch verzögert es die Wirkung sehr stark. Wellington empfiehlt für Aristokopien das Baden in 2 %iger Lösung, Waschen und Tonen im Tonfixierbad[1]) Auch der Zusatz von Chloriden zu alkalischen Tonbädern wirkt verzögernd, weshalb man mit solchen Bädern leicht Sepiatöne erzielt. Bromide wirken noch stärker, desgleichen Jodide (Mercier). Aluminiumchlorid schlug R. Clemmons[2]) als Zusatz für alkalische Goldbäder für Albumin- und Salzpapier vor. — In solchen Bädern für Aristopapier wirkt dieser Zusatz zugleich härtend auf die Schichte ein. — Uransalze in stark alkalischen Tonbädern sind ohne besonderen Einfluss auf die Tonungsresultate[3]).

II. Tonbäder, welche eine theilweise oder vollkommen fixierende Wirkung haben.

1. Hyposulfit-Tonbäder sind Lösungen von wenig Fixiernatron und Goldsalzen. Sie sind in dieser Form ganz ausser Gebrauch gekommen, dagegen in den Tonfixierbädern (mit grossem Ueberschusse von Fixiernatron) von Bedeutung für die Tonung der modernen Emulsionskopierpapiere geworden. Die Hyposulfit-Tonbäder mit wenig Fixiernatron bedürfen der folgenden Verwendung von Fixierbädern, da die durch den geringen Fixiernatrongehalt dieser Bäder bewirkte Fixierung eine unvollständige ist; sie eignen sich für Chlorsilbergelatineentwicklungsbilder, insbesondere wenn sie ausser Fixiernatron noch ein Rhodanid enthalten. Eder[3]).

2. Rhodangold-Tonbäder. Aurichlorid giebt mit löslichen Rhodaniden einen rothen Niederschlag von Aurisulfocyanat $Au(CNS)_3$; dieser Niederschlag löst sich im Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit, welche das entsprechende Doppelsalz: $Au(CNS)_3 \cdot KCNS$ enthält. Eine Lösung dieses Salzes, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, wie dies bei den Rhodantonbädern der Fall ist, wirkt anfangs fixierend, das Bild wird gelbroth bis gelb, worauf die Tonung beginnt und das Bild sepiafarbig, purpur, dann purpurviolett und endlich schwarzviolett gefärbt wird.

---

1) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1896. S. 517.
2) „ „ f. Photogr. f. 1893. S. 468.
3) Eder, Handb. d. Photogr. Heft 12, S. 53.

Die Umsetzung des Silbers im Bilde geht dabei nach der Gleichung:

$$3\,Ag + Au(CNS)_3 = 3\,Ag\,CNS + Au$$

vor sich und das Silberrhodanid löst sich dann im überschüssigen Alkalirhodanid auf, indem das lösliche Doppelsalz entsteht.

Das einfachste derartige Goldtonbad, welches sich zur Tonung von Emulsionskopierpapieren sehr gut eignet, besteht in einer Lösung von Alkalirhodanid (15—20 Thle.), Wasser (1000 Thle.) und Aurichlorid (0,6 — 1 Thl.).

Kombinationen von Acetat- und Rhodangoldtonbädern eignen sich zum Tonen von Chlorsilberemulsionspapieren z. B.:

	Für Aristopapier:	Für Celloidinpapier:
Natriumacetatlösung (1 : 50)	100	100 ccm.
Wasser	100	— „
Aurichloridlösung (1 : 100)	20	6 „
Rhodanammoniumlösung (1 : 50)	200	25 „

Es hat sich gezeigt, dass für Aristopapiere Acetat-Rhodangold-Tonbäder, für Celloidinpapiere Rhodangold-Tonbäder günstige Tonungsresultate mit sich bringen.

Zu erwähnen wäre noch, dass, wie Presnowsky[1]) gefunden hat, Zusätze von Bleinitrat zu Rhodangoldtonbädern, das Entstehen blauer Töne bei Celloidinpapierkopien zur Folge haben.

Günstiger als das Aurisulfocyanat wirkt das Aurosulfocyanat (siehe Sulfocyanate), welches sich bildet, wenn eine zum Kochen erhitzte Aurichloridlösung in eine ebensolche Rhodanidlösung, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, eingetragen wird; man erhält eine farblose Lösung von Auroalkalisulfocyanat (Alkaligoldrhodanür), welche sich im Lichte langsam unter Goldabscheidung zersetzt, aber in verschlossenen Flaschen bei Lichtabschluss gut haltbar ist. Solche Tonbäder setzen sich mit Silber nach der Gleichung:

$$Ag + Au\,CNS = Ag\,CNS + Au$$

um, also weit günstiger für den Tonungsprozess als das bei gewöhnlichen Rhodangold-Tonbädern der Fall ist. Man erhält in der That mit solchen Bädern, weit dunklere, dem Schwarz zuneigende Töne als mit dem gewöhnlichen Rhodangold-Tonbädern. Insbesondere günstig für Aristomattpapiere ist das von Bühler empfohlene strontiumchloridhältige Aurosulfocyanat-Tonbad:

In einem Kolben werden 280 ccm destilliertes Wasser auf 37,5° C. erwärmt und darin 5 g reines Goldchlorid gelöst, nach erfolgter Lösung fügt man 50 g Strontiumchlorid zu, bringt den Kolben auf das Wasserbad und erwärmt bis 98° C. Unterdessen löst man 12—15 g Rhodankalium in 250 ccm destilliertem Wasser und erwärmt auch diese Lösung auf 98° C., sodann wird die Goldlösung in 4—5 Portionen unter Umschütteln in die Rhodanlösung gegossen und das Ganze abkühlen gelassen, worauf man filtriert und mit 100 ccm destilliertem Wasser nachwäscht.

Das Filtrat wird in kleinen gut verkorkten Fläschchen aufbewahrt und ist möglichst vor dem Einflusse des Lichtes zu schützen.

Zum Gebrauche werden von dieser Lösung 5—8 ccm, mit 100 ccm Wasser verdünnt, zum Tonen der Kopien verwendet.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897. S. 432.

Die Ammoniumgoldrhodanürbäder bewirken, wenn das Verhältniss von Rhodanid zum Aurichlorid eine gewisse Grenze nicht überschreitet, bei Celloidinpapieren blaue bis Neutraltinten-Töne.

A. Lainer empfiehlt zu diesem Zwecke 2 g Ammoniumrhodanid in 10 ccm Wasser zu lösen, zum Sieden zu erhitzen und portionenweise 30 ccm heisser 1 %iger Kaliumaurichloridlösung zuzufügen, 100 ccm einer 5 %igen Rhodanammoniumlösung werden zum Gebrauche mit 5 ccm obiger haltbarer farbloser Ammoniumaurosulfocyanatlösung gemischt.

Die Aurosulfocyanat-Tonbäder bewirken im Allgemeinen bei Gelatinemattpapieren (Bühlers Mignonpapier) das Entstehen fast platinschwarzer, bei Celloidinpapieren jedoch mehr violetter bläulicher Töne (Valenta)[1].

3. Tonfixierbäder. Als Tonfixierbäder werden im Allgemeinen Tonbäder bezeichnet, welche genügende Mengen eines Fixiermittels enthalten, um auch eine vollständige Fixierung der Kopien in diesen Bädern durchführen zu können. Ein gutes Tonfixierbad soll demgemäss a) eine genügende Menge Fixiermittel, b) genügend Goldsalz enthalten; es soll aber nicht so rasch tonen, dass die Tonung bereits erreicht ist, wenn die Fixierung eine noch ungenügende ist, c) soll es keine Stoffe enthalten, welche geeignet sind, neben der Goldtonung eine sogenannte Schwefeltonung (siehe S. 55) einzuleiten oder zu begünstigen.

Als Fixiermittel fungieren Natriumthiosulfat, selten Ammoniumthiosulfat und Thiosinamin.

Im ersteren Falle ist das Gold in Form von Auronatriumthiosulfat im Tonfixierbade enthalten und dieses Salz, als „Sel d'or“ bereits seit langem in der Photographie verwendet, bewirkt das Entstehen violetter bis purpurbrauner Photographietöne. Die Haltbarkeit der Kopien ist, wenn reines Auronatriumthiosulfat nebst einem Ueberschusse des Lösungsmittels angewendet wurde, eine sehr grosse (Caray Lea)[2]. Rhodanammonium begünstigt die Haltbarkeit solcher Bäder (Valenta)[3], ohne schädlichen Einfluss auf die Tonung auszuüben, während alle jene Stoffe, welche das Natriumthiosulfat zersetzen, wie Mineralsäuren, Citronensäure, Essigsäure, Alaun, ja sogar die schwache Borsäure, Schwefeltonung einzuleiten vermögen, welche das Entstehen missfarbiger Töne oder zwar schön getonter, aber unhaltbarer Kopien im Gefolge hat.

Bleithiosulfat wirkt direkt tonend auf Silberkopien; wenn Natriumthiosulfat im Ueberschusse vorhanden ist, diese Tonung ist eine Schwefeltonung. Das Natriumthiosulfat zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung von Bleisulfid:

$$PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$$

Die Schwefelsäure zersetzt das Thiosulfat nach der bekannten Gleichung und leitet die Schwefeltonung ein. (Valenta a. a. O.). Ist jedoch gleichzeitig mit dem Bleisalze eine genügende Menge von Goldsalz vorhanden, so tritt, wie Verfasser experimentell nachwies, keine oder nur eine sehr geringe Schwefeltonung ein und man erhält mit

---

[1] Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapier 1896. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

[2] Photogr. Corresp. 1868. S. 65.

[3] „ „ 1892.

Chlorsilberauskopierpapieren gut haltbare Kopien. Die Gefahr der Schwefeltonung ist also, wenn man nicht versäumt genügende Mengen von Goldsalzen dem Bade zuzuführen und dasselbe nicht zu stark ausnützt, durchaus keine so grosse und man erhält bei Verwendung des vom Verfasser empfohlenen einfachen Tonfixierbades:

man löst in 1000 Theilen destilliertem Wasser:

Bleinitrat . . . . . 10 Thle.,
Fixiernatron . . . . 200 „

und fügt zu 1000 Theilen dieser Vorrathslösung vor dem Gebrauche 50 Thle. Chlorgoldlösung (1 : 100) hinzu

sehr gute Resultate, wenn man die Kopien vor dem Tonen gut auswässert und die Vorsicht gebraucht nicht mehr als 10 Bogen (50×60 cm Bogengrösse) darin zu tonen, worauf es zu den Goldrückständen gegossen wird.

Weit grösser ist die Gefahr einer Schwefeltonung bei sauren Tonfixierbädern [1]); für manche Papiere werden daher direkt schwachalkalische Tonfixierbäder empfohlen. Zu diesem Zwecke fügt man zu obigem Tonfixierbad auf je 1 Liter 5—10 g Kreide, oder Talkpulver (Mercier)[2]), versäume aber trotzdem nicht, die Kopien vor dem Tonen gut auszuwässern, da sonst in Folge des Gehaltes der Kopierpapiere an freien organischen Säuren (Citronen-, Weinsäure) eine Schwefeltonung eingeleitet wird, indem diese Säuren das Fixiernatron zersetzen würden.

An Stelle des Fixiernatrons wurden von verschiedenen Seiten andere Fixiermittel wie Ammoniumthiosulfat, Thiosinamin [3]) u. A. empfohlen; diese haben sich jedoch in der Praxis bisher keinen Eingang verschaffen können, indem dieselben keine Vortheile gegenüber dem Fixiernatron zu bieten vermögen.

Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Goldtonbädern.

Gebrauchte, im Laufe der Zeit unbrauchbar gewordene Tonbäder können, wie aus den vorhergehenden Betrachtungen hervorgeht, noch ganz nennenswerthe Mengen von Gold enthalten, deren Wiedergewinnung sich lohnt.

Aus neutralen und alkalischen Tonbädern lässt sich das Gold mit Eisenvitriollösung fällen, wenn man diese Bäder mit etwas Salzsäure ansäuert und hierauf die gleichfalls ausgesäuerte Eisenvitriollösung zufügt. Der nach einiger Zeit sich absetzende Niederschlag wird durch Dekantieren von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und mit Salpetersäure behandelt, worauf er nach Zusatz von Wasser abfiltriert, das Filter eingeäschert und der Rückstand durch Behandeln mit Königswasser in der gewöhnlichen Weise auf Aurichlorid verarbeitet wird.

---

[1]) Solche Tonfixierbäder werden wegen der brillanten Töne, welche sie mit gewissen Emulsionspapieren geben und weil sie rasch tonen, insbesonders von Amateurphotographen häufig angewendet. Solche Tonfixierbäder wurden von Kurtz, Gaedike u. A. angegeben. Die Vorschrift des letzteren lautet: Wasser 1000. Borsäure 30, Fixiernatron 100, Bleinitrat 15, Rhodanammonium 20 und Chlorgold 0,3 Thle.

[2]) Bull. de la Société française 1894. S. 357.

[3]) F. Liard, Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1897. S. 433. Liesegang, W. Photogr. Bl. 1897. S. 215.

Auch mit Hülfe von Zinkstaub lässt sich das Gold aus Tonbädern fällen, diese Methode eignet sich insbesondere zur Fällung des Goldes aus stark verdünnten Goldlösungen und stört ein Gehalt an Rhodansalzen nicht, ebensowenig ein solcher an Fixiernatron, wie dies bei den Tonfixierbädern der Fall ist.

Zur Ausführung dieses Verfahrens, welches von Stiebel[1]) zur Gewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen empfohlen wurde, werden die betreffenden Ton- oder Tonfixierbäder schwach alkalisch gemacht und pro Liter mit ca. 2 g guten Zinkstaubes versetzt, welcher mit der Flüssigkeit wiederholt geschüttelt wird. Nach einigen Tagen wird der grünschwarze Bodensatz von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt und mit Salpetersäure behandelt, wobei Silber, Zink, Blei u. s. w. in Lösung gehen und das Gold zurückbleibt, welches in der S. 184 angegebenen Weise auf Chlorid weiter verarbeitet werden kann.

Platin.

Symb. = Pt. AG. = 194,3.

Das Platin ist ein seltenes Element; es findet sich im Schwemmsande mancher Flüsse im Ural, in Borneo, in Brasilien und Neugranada. Es wird durch den Waschprozess in Form kleiner grauer Körner erhalten, welche aus Platin, legiert mit Eisen und kleinen Mengen der übrigen Platinmetalle, bestehen.

In den uralischen Minen, welche bekanntlich fast durchweg Schwemmsand verarbeiten, sind durchschnittlich in 1600 kg Waschgut 17—21 g Platin enthalten. Die Platin führende Schicht liegt in einer Tiefe von 2—14 m. Die russische Platinproduktion betrug im Durchschnitt der letzten 12 Jahre 3124 kg.

Die alte Verarbeitungsmethode dieses Rohplatins bestand darin, dass man dasselbe in Königswasser löste, die saure Lösung mit Salmiak fällte und den Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm verwandelte, welcher zusammengepresst und glühend gehämmert wurde, wobei er dicht und geschmeidig wird.

Neuerer Zeit schmilzt man das Platinerz im Knallgasgebläse oder mit Hülfe des elektrischen Stromes in Kalktiegeln, wobei eine Legierung von Platin mit Iridium und Rhodium erhalten wird, welche härter als reines Platin ist, was für gewisse industrielle Verwendungen vortheilhaft erscheint. Bei den heutigen hohen Platinpreisen rentiert es es sich aus den Entwicklungsbädern für Platinpapiere das Platin wieder zu gewinnen. Diese Bäder enthalten meistens Kaliumplatinchlorür, welches mit Eisenvitriol leicht zu Platin reduziert werden kann. Man arbeitet vortheilhaft in folgender Weise: Die alten Bäder werden auf 60° C. erwärmt und sodann auf je 4 Thle. derselben 1 Thl. gesättigte Eisenvitriollösung zugesetzt. Das reduzierte Platin bildet einen feinen schwarzen Niederschlag, welcher durch Filtrieren, Auswaschen mit Salzsäure und Lösen in Königswasser (siehe S. 200) auf Platinsalze verarbeitet wird.[2])

---

[1]) Photogr. Corresp. 1893. S. 39, 547 und Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 17.
[2]) Brit. Journ. of Photogr. 1891.

Das reine Platin hat eine weisse Farbe, ist unveränderlich durch Luft und Feuchtigkeit und schmilzt nur im Knallgasgebläse resp. im elektrischen Ofen. Es hat das spezifische Gewicht von 21,5, ist sehr dehnbar, lässt sich schweissen und wird von Säuren mit Ausnahme von Königswasser nicht angegriffen, worauf seine Verwendung in der Schwefelsäurefabrikation (Gefässe zum Konzentrieren der Säure) beruht.

Im fein vertheilten Zustande (Platinschwamm, Platinmohr, Platinschwarz) hat es die Eigenschaft Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. (Verwendung bei der Döbereinerschen Zündmaschine.)

Platinoverbindungen.

(Platinoxydulverbindungen).

Platinochlorid (Platinchlorür) $PtCl_2 = 265,1$ wird durch Erhitzen von Platintetrachlorid auf 300° als grünlichgraues in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Es löst sich in heisser Salzsäure mit rother Farbe; diese Lösung giebt mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid versetzt, nach dem Eindampfen zur Krystallisation das in der Photographie am meisten angewendete wichtigste Platinsalz, das

Kaliumplatinchlorür $K_2PtCl_4 = 413,9$. Zur fabriksmässigen Darstellung dieses Salzes schlägt man jedoch nicht diesen Weg ein, sondern reduziert Platinchlorid in wässeriger Lösung mittels schwefliger Säure oder anderer Reduktionsmittel zu Platinochlorid, dessen Lösung dann mit der nöthigen Menge Kaliumchlorid versetzt und zur Krystallisation gebracht wird.

Die Durchführung des Verfahrens mit schwefliger Säure geschieht nach Pizzighelli und Hübl in folgender Weise:

50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, am Wasserbade auf 100° C. erwärmt und nun ein lebhafter Strom von Schwefeldioxyd, welches früher sorgfältig gewaschen wurde, hindurch geleitet. Nach einiger Zeit färbt sich die gelbe Flüssigkeit intensiv roth; es ist dies ein Zeichen, dass der grösste Theil des Platinchlorides in Chlorür umgewandelt ist. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte bringt und einen Tropfen Salmiaklösung zufügt und hört mit dem Einleiten von schwefliger Säure erst auf, bis diese Probe keinen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid mehr giebt. Ist dieser Augenblick eingetreten, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da eine weitere Einwirkung von Schwefeldioxyd nach vollendeter Reaktion schädlich wirkt, indem es einem Verluste an Platin gleichkommt. Das zu lange Einleiten bewirkt nämlich die Bildung von Platinsulfit, welches Salz durch organische Eisensalze nicht reduzierbar ist. Bei zu früher Unterbrechuug des Gasstromes wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid vorhanden, welches sich beim nachherigen Versetzen der Lösung mit Chlorkalium sls unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde. Es erfordert somit die Reduktion der Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, besonders am Ende der Operation die grösste Aufmerksamkeit, indem sonst immer Verluste an Platin resultieren. Die Reduktion geht nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + SO_2 + 2\,H_2O = PtCl_2 + 2\,HCl + H_2SO_4 \text{ vor sich.}$$

Die Lösung enthält somit neben Platinchlorür freie Salzsäure und Schwefelsäure. Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie erkalten gelassen, in eine Porzellanschale gegossen und mit einer heissen Lösung von 25 g Chlorkalium in 50 ccm Wasser unter stetem Umrühren versetzt. Hierbei scheidet sich das Kaliumplatinchlorür in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt erkalten, sammelt nach 24 stündigem Stehen den Krystallbrei auf einem Saugfilter und wäscht mit wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis die abgesaugte Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert.

Das Waschen mit Alkohol, sowie das folgende Trocknen des Krystallmehles nimmt man am besten nicht am Lichte, sondern im Dunkeln vor, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte leicht eine Zersetzung erleidet.

Das in der geschilderten Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisierungsflüssigkeit für Platindruck geeignet; ein nochmaliges Umkrystallisieren wäre zwecklos. Man erhält bei Befolgung der hier angegebenen Verhältnisse aus je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2\,HCl + 6\,H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes. Die Mutterlaugen werden nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür ausgebeutet, sondern mit anderen Platinrückständen gemeinsam verarbeitet.

Andere Methoden zur Herstellung von Kaliumplatinchlorür beschreibt Carey Lea.[1]) Dieselben bestehen in der Reduktion von Kaliumplatinchlorid mit saurem Kaliumsulfit (Erhitzen im Wasserbade durch 10—12 Stunden) resp. in der Reduktion durch Hypophosphite der Alkalien.[2])

Max Gröger[3]) empfiehlt das Thomsensche Verfahren (Umsetzung des Chlorides mit Cuprochlorid) bei Gegenwart von Zinkoxyd. Dieser Zusatz hat den Zweck den umgekehrten Verlauf der Reaktion:

$$K_2PtCl_6 + Cu_2Cl_2 = K_2PtCl_4 + 2\,CuCl_2.$$

zu verhindern.

Gröger verfährt folgendermaassen: 8 Thle. krystallisiertes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2\,H_2O$) werden in 100 Thle. kaltem Wasser gelöst und mit 1,4 Thle. Zinkstaub geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Niederschlag von Cuprochlorid entstanden, so fügt man 10 g fein geriebenes Kaliumplatinchlorid hinzu und schüttelt. Dann giebt man 5 Thle. Zinkoxyd hinzu und schüttelt wieder, bis die gelben Körnchen verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte Salz wird im Dunklen getrocknet und nachdem es erst mit HCl-hältigem, dann mit reinem Alkohol gewaschem wurde, mit der fünffachen Menge kalten Wassers behandelt, dabei geht K_2PtCl_4 in Lösung, K_2PtCl_6 dagegen nicht. Die Lösung wird eingedampft und krystallisieren gelassen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren grösser als bei anderen.

Kaliumplatinchlorür bildet dunkelrothe Prismen, welche sich in 6 Thle. Wasser vollkommen lösen. Es ist in Alkohol unlöslich, licht- und luftbeständig und darf keine saure Reaktion zeigen.

Die Hauptverwendung in der Photographie findet das Kaliumplatinchlorür zu Zwecken des Platindruckes (Platinotypie). Dieses, ausserordentlich haltbare schöne Kopien liefernde Verfahren wurde von W. Willis 1873 erfunden; es beruht darauf, dass wenn man ein Gemenge von Platinsalz und Ferrooxalat auf Papier aufträgt und dem Lichte nach dem Trocknen aussetzt, das Ferrioxalat zu Ferrosalz reduziert wird, während das Platinsalz unverändert bleibt; beim Entwickeln des Bildes mit oxalsaurem Kali wird das Ferrooxalat gelöst und das Platinsalz an den belichteten Stellen reduziert:

$$6\,FeC_2O_4 + 3\,K_2PtCl_4 = 3\,Pt + 2\,(C_2O_4)_3Fe_2 + Fe_2Cl_6 + 6\,KCl.$$

---

[1]) Americ. Journ. of Scientific 1894.

[2]) 1 Thl. Natriumhypophosphit genügt zur Reduktion von 8—9 Thl. Platinchlorid. Die wässerige Lösung wird am Wasserbade auf 80—90° erhitzt. Die Reduktion nimmt bei dieser Behandlung 10—15 Stunden in Anspruch.

[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 1897, S. 152—156.

Man unterscheidet heute, wo das Willissche Verfahren von Pizzighelli, Hübl u. A. wesentlich verbessert wurde, ein kaltes und heisses Entwicklungsverfahren; auch wird direkt kopierendes Platinpapier in den Handel gebracht. Dieses letztere ist ein mit Ammonium- oder Natriumferrioxalat, Kalium- oder Natriumoxalat und Kaliumplatinchlorür präpariertes Papier.

Darstellung und Behandlung von Platinpapier.

Zur Herstellung von Platinpapier mit heisser Entwicklung benöthigt man folgende Präparate:

a) Kaliumplatinchlorür-Lösung. Zur Herstellung der Normalplatin-Lösung wird 1 Thl. des Salzes in 6 Thle. destilliertem Wasser aufgelöst.

b) Ferrioxalat-Lösung. Aus 500 g Eisenchlorid wird durch Fällen mit Aetznatron oder Ammoniak Eisenhydroxyd dargestellt. Dieses wird durch Abpressen von dem grössten Theile des Wassers befreit, mit ca. 200 g Oxalsäure gemischt, und bei Lichtabschluss einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird filtriert und die Flüssigkeit einer Eisen- und Oxalsäurebestimmung unterzogen. Man verdünnt sodann die Lösung mit soviel destilliertem Wasser, dass in je 100 ccm Flüssigkeit 20 g Ferrioxalat $[Fe_2 (C_2 O_4)_3]$ enthalten sind, worauf man noch so viel feste Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der vielleicht schon in Lösung befindlichen freien Säure, 8—10 % des Ferrioxalats beträgt. (Normal-Eisenlösung).

Durch Lösen von 0,4 g Kaliumchlorat in 100 ccm dieser Flüssigkeit wird die Chlorat-Eisenlösung dargestellt.

Für kleine Bilder mit feinen Details wählt man ein glattes, für grosse Bilder, welche durch den Gesammteindruck wirken sollen, ein filzartig rauhes, am besten sogenanntes unsatiniertes Papier.

Für Bilder in bläulich-schwarzem Ton soll das Papier mit Harz oder feiner Gelatine, für solche in braunem Ton mit Stärkekleister geleimt sein. Mit Ultramarin stark gebläutes Papier ist auszuschliessen.

Als Vorpräparation wird das Papier in eines der nachstehenden Bäder ganz eingetaucht, zum Trocknen aufgehängt und, wenn nöthig, dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

Präparations-Lösung für schwarze Bilder: 10 g Gelatine, 800 ccm Wasser, 3 g Alaun, 200 ccm Alkohol.

Präparations-Lösung für braune Bilder: 10 g Arrow-root, 800 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol.

Die Sensibilisierungs-Lösung besteht:

Für harte Negative:

24 ccm Platin-Lösung,
22 „ Eisen-Lösung.

Für Negative, wie solche beim Silberdruck verwendet werden:

24 ccm Platin-Lösung,
14 „ Eisen-Lösung,
8 „ Chlorat-Eisenlösung.

Für flaue Negative, Reproduktionen, Stiche u. s. w.:

24 ccm Platin-Lösung,
22 „ Chlorat-Eisenlösung.

1 ccm dieser Lösungen genügt zur Präparation von ca. 350 qcm Papierfläche.

Bei stärker saugendem Papier setzt man diesen Mischungen 4 ccm Wasser zu. Das Papier soll vor dem Sensibilisieren nicht zu trocken sein, es ist daher zweckmässig, dasselbe zunächst einige Stunden in einem feuchten Raume zu exponieren.

Die Lösung wird mittels eines Borstenpinsels aufgetragen, und dann das Papier bei 30—40° scharf getrocknet.

Das sensibilisierte Papier muss in Chlorcalciumbüchsen aufbewahrt werden.

Das Kopieren der Bilder erfordert, besonders bei trübem Wetter, eine viel kürzere Exposition als bei Anwendung von Silberpapier. Das Bild erscheint in brauner Farbe, bei richtiger Kopierzeit sind die zarten Schatten noch nicht erschienen.

Als Entwicklungs-Lösung für schwarze Töne dient eine auf ca. 80° C. erwärmte, mit Oxalsäure, oder Citronensäure stark angesäuerte, kalt gesättigte Lösung von normalen Kaliumoxalat. Das Bild wird mit derselben übergossen. — Reichlich belichtete Kopien können in einer kalten wässerigen Oxalat-Lösung hervorgerufen werden.

Für braune Töne wird der konzentrierten Kaliumoxalat-Lösung ½—1 % Quecksilberchlorid zugesetzt, z. B.: 300 Thle. Kaliumoxalat, 1000 Thle. Wasser und 5 Thle. Quecksilberchlorid gelöst in 100 ccm heissem Wasser. Man erwärmt die Oxalat-Lösung auf 80° C. und fügt dann die Quecksilber-Lösung zu. Der Farbenton variiert mit der Menge des Quecksilbersalzes.

A. Lainer[1]) verwendet zur Herstellung von Platinpapier mit kalter Entwicklung folgende Präparation:

Eisenlösung:	Ammoniumferrioxalat	50 g
	Wasser (destilliertes)	50 ccm
	Oxalsäure Lösung (1 : 10) . . .	15 „

und mischt pro Bogen für normale Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6) 7,2 ccm und Eisenlösung 4,8 ccm, für flaue Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6) 8 ccm, Eisenlösung 4 ccm und Ammoniumdichromatlösung (1 : 25) 0,8 ccm.

Zur Sensibilisierung von Platinpapier mit kalter Entwicklung empfiehlt Hübl,[2]) um den Entwicklungsprozess zu beschleunigen, Zusätze von Bleioxalat. Es wird der normalen Ferrioxalatlösung auf je 100 ccm 1 g Bleioxalat zugesetzt (Bleieisenlösung). Für die Sensibilisierung eines Bogens von 50 × 75 cm mischt man

Platinlösung (1 : 6)	3 ccm
Bleieisenlösung	4,5 „

und verdünnt für glattes Papier mit 3, für rauhes mit 5 — 8 ccm Wasser. Für Rivesrohpapier wird der obigen Präparation vor dem Verdünnen mit Wasser 1 ccm Oxalsäure-Gelatinelösung (2 g Gelatine, 20 ccm Wasser, 0,5 g Oxalsäure) zugesetzt.

Zusätze von 5 — 10 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1 : 10) bewirken härteres Kopieren und erhöhte Brillanz der Bilder, im gleichen Sinne wirkt Kaliumdichromat (1 : 100). Für reichlich gedeckte Negative wird ein Theil des Ferrioxalates durch Natriumferrioxalat ersetzt:

Platinlösung (1 : 6)	2,5 ccm
Bleieisenlösung	2,5 „
Natriumferrioxalatlösung (1 : 2) .	2 „
Wasser	2—5 „

Entwickelt wird mit einer Kaliumoxalatlösung 1 : 3 oder mit dem Oxalatphosphatentwickler: Kaliumoxalat 100, Kaliumphospat 50, Wasser 1000 ccm. — Glycerin wirkt als Verzögerer.

Nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Thl. Salzsäure in 50 Thle. Wasser gebracht und einige Minuten darin belassen. Diese Salzsäurelösung wird zwei- bis dreimal gewechselt, und schliesslich durch Waschen mit Wasser aus den Bildern entfernt. Nach dem Trocknen können die Bilder kartonniert werden.

Sollten die Bilder nach dem Trocknen beim Befeuchten die Eigenschaften des Fliessens zeigen, so genügt es, dieselben nach dem Waschen durch einige Minuten in eine kalt gesättigte Alaunlösung zu legen und hierauf nochmals kurz zu waschen.

Pizzighellis Platinverfahren mit Auskopieren. Die empfindliche Mischung besteht aus:

A.	Kaliumplatinchlorür	10 g,
	destilliertes Wasser	60 ccm,
B.	Ammoniumferrioxalat	40 g,
	Gummi arab. gepulv.	40 g,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100)	100 ccm,
	Glycerin	3 ccm,
C.	Eisengummilösung B	100 ccm,
	Kaliumchloratlösung (1 : 20)	8 ccm,
D.	Quecksilberchloridlösung (1 : 100)	20 ccm,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100)	40 ccm,
	Gummi arab. gepulv.	24 g,
	Glycerin	2 ccm.

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 518. Vgl. auch Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895. S. 287.

[2]) Der Platindruck 1895, Knapp Halle a. S., S. 75 u. f.

Die Lösungen C und D sind lichtempfindlich, müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Lösung B wird in der Weise hergestellt, dass man die Kaliumoxalatlösung auf ca. 40—50° C. erwärmt, darin dann dass Ferrisalz und das Glycerin löst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zufügt. Man verreibt eine Zeit lang und lässt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammengeballte und ungelöste Gummitheilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe. Mit der Zeit bildet sich ein feiner Niederschlag, der vor dem Gebrauche gut aufgerührt wird. Auch diese Lösung ist lichtempfindlich.

Zur Präparation des Papieres werden die Lösungen in folgenden Verhältnissen gemischt:

Für schwarze Bilder und Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45 × 58 cm.
Gummieisenlösung B	6 „	
Gummichlorateisenlösung C . . .	2 „	
Zusammen	13 ccm	

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45 × 48 cm.
Gummichlorateisenlösung C . . .	4 „	
Gummiquecksilberchloridlösung D .	4 „	
Zusammen	13 ccm	

Nicht völlig auskopierte Bilder kann man mit einer kalten 5 %igen Lösung von Kaliumoxalat oder Soda fertig entwickeln.

Zur Fixierung werden die Platindrucke wie bei der vorigen Methode mit Salzsäure behandelt und gewaschen.

Zur Verstärkung von kurz kopierten Platindrucken wurden von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht, jedoch hat bis jetzt keiner derselben praktische Verwendung gefunden, weil stets eine Verschleierung der Weissen die Verstärkung begleitete und bei Anwendung von Aurichlorid überdies noch der Ton der Platindrucke eine starke Veränderung erleidet, wie dies bei Dollonds Methode[1]) (Verwendung von Glycerin- und Aurichloridlösung) der Fall ist.

Hübl[2]) empfiehlt folgende Platinverstärkung: 3 g Natriumformiat werden in 30 ccm Wasser gelöst; ferner bereitet man sich eine Lösung von 0,6 g Platinchlorid in 30 ccm Wasser und taucht die Bilder in eine Verstärkerflüssigkeit bestehend aus je 1 ccm obiger Lösungen und 30 ccm Wasser so lange ein, bis die nöthige Kraft erreicht ist.

Platindrucke lassen sich auch mit Hülfe von Uransalzen tonen, wodurch röthlichbraune Töne erzielt werden, hierzu eignet sich das von Namias empfohlene Urantonbad für Bromsilberpapierbilder.[3]) Hübl verwendet zu diesem Zwecke folgende Lösungen: A. Urannitrat 10 g, Wasser 100 ccm, Essigsäure 10 ccm; B. Ferricyankaliumlösung 1 : 10; C. Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Man mischt vor dem Gebrauche 1000 ccm Wasser mit je 10 ccm A, B und C. Die so getonten Bilder verdanken ihre röthliche Färbung dem mechanisch von Platin festgehaltenen Niederschlag von Ferrocyanuran.

Die Bildung von Berlinerblau auf Platindrucken, kann durch folgende Behandlung erzielt werden: Man löst 10 Thle. Ammoniumeisenalaun in 100 Thle. Wasser und fügt 10 Thle. Salzsäure zu. Von dieser Lösung giebt man zu 1 Liter destillierten Wassers 5 ccm, ferner 2 ccm Ferricyankaliumlösung 1 : 10 und 5 ccm Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Alkalien zerstören sowohl die rothbraune als auch die Blaufärbung getonter Bilder.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1894, S. 536. Vergl. auch Photogr. Rundsch. 1894, S. 225.
[2]) Der Platindruck 1895, S. 493.
[3]) Siehe S. 172 dieses Buches.
[4]) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 493.

Das Kaliumplatinchlorür wird neuerer Zeit fast allgemein an Stelle des Chlorides zum Tonen von Silberkopien auf stumpfen Papieren: Salzpapier, Arow-root-, Algeïn-, Harzemulsionspapier, sowie für Mattcelloidinpapier angewendet, da es, wie der Verlauf der Reaktion, welcher nach der Gleichung:

$$K_2PtCl_4 + 2\,Ag = 2\,KCl + 2\,AgCl + Pt$$

vor sich geht, zeigt, günstiger als das Chlorid oder dessen Doppelsalze wirkt (s. unten). Die Platintonung allein liefert unter Umständen manchmal gelbe Weissen. Die schönsten Resultate giebt die kombinierte Gold-Platintonung.

Für sein Harzemulsionspapier[1]) empfiehlt der Verfasser die ausgewässerten kräftig gehaltenen Kopien vorerst in einem gewöhnlichen Goldbade, z. B.: 0,3 g Goldchlorid, 8 g Borax und 1000 ccm Wasser so lange zu belassen, bis sie einen tief dunkelvioletten Ton (in der Durchsicht) angenommen haben.

Man nimmt sie sodann aus dem Bade und bringt sie nach dem Abspülen mit Wasser in ein Platintonbad aus Kaliumplatinchlorür 1 g, Wasser 300 ccm, Salpetersäure 20 Tropfen. In demselben nehmen sie rasch eine schwarze Färbung an, welche nach dem Fixieren, Waschen umd Trocknen der Bilder diese als guten Platindrucken täuschend ähnlich erscheinen lässt.

Für Celloidinmattpapiere eignet sich sehr gut folgendes Platintonbad: Wasser 1000 ccm, Phosphorsäure (D = 1,20) 25 ccm und Kaliumplatinchlorür 1,7 g.

Die Kopien werden gewässert, in einer 2 %igen Kochsalzlösung einige Zeit belassen und dann ganz kurze Zeit in einem Boraxgoldtonbade (Wasser 1000, Borax 10, Goldchloridlösung [1 : 100] 38 ccm) getont, worauf sie in obiges Platintonbad gebracht werden, in welchem sie die Farbe des echten Platindruckes annehmen.[2])

Die Zusammensetzung des Metallniederschlages so getonter Silberbilder ist 1 Thl. Gold, 4 Thle. Silber, 20 Thle. Platin, woraus sich die grosse Haltbarkeit derselben erklärt (Valenta).

Platiniverbindungen.

Platinihydroxyd (Platinhydroxyd) $Pt(OH)_4$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Platinchlorid Natronlauge fügt und die Lösung sodann mit Essigsäure übersättigt. Rothbrauner Niederschlag, in Säuren mit Ausnahme von Essigsäure leicht löslich unter Bildung von Salzen, von denen die Sauerstoffsalze sehr unbeständig sind:

Das Platinhydroxyd besizt analog dem Aurihydroxyd auch einen säureartigen Charakter (Platinsäure), indem es sich in Alkalien löst und mit denselben Salze bildet.

Das Bariumsalz der Platinsäure $Pt\langle^{(OH)_2}_{O_2Ba} + 3\,H_2O$ wird aus Platinchlorid durch Barytwasser als gelber Niederschlag gefällt.

Platinichlorid (Platintetrachlorid, Platinchlorid) $PtCl_4 = 335{,}9$. Das Platinchlorid bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Platinverbindungen; man erhält es durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Eindampfen der gelbrothen Lösung, wobei Krystalle von Platinchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ resultieren, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes zerfliessliches Platinchlorid zurücklassen. Platinchlorid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1891. S. 564.

[2]) E. Valenta, Die Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere 1896. S. 76.

Die Platinchlorwasserstoffsäure bildet mit Metallen Salze, von denen das Kaliumplatinchlorid, Ammoniumplatinchlorid und das Natriumplatinchlorid zu erwähnen sind. Das erstere Salz ist in Wasser schwer löslich. Das Natriumplatinchlorid $Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ krystallisiert in gelben Prismen, verliert bei 100 °C. sein Krystallwasser und zerfällt zu einem gelben Pulver. Es wird im Platindrucke mit kalter Entwicklung als Zusatz zur Sensibilisierung und ebenso wie das Platinchlorid zu Tonungszwecken von Silberkopien verwendet.

Zu Tonungszwecken empfahl De Carauza Lösungen von Platinchlorid, welche etwas freie Salzsäure enthielten. Später wurden Lösungen von Platinchlorid, welche Salpetersäure, Citronensäure, Phosphorsäure enthielten, empfohlen. Die Salz- oder Salpetersäure haltenden Bäder greifen jedoch das Bild stark an, weshalb Bäder mit Phosphorsäure oder organischen Säuren vorzuziehen sind, wobei jedoch erwähnt werden soll, dass Bäder mit organischen Säuren sehr langsam tonen, während Platintonbäder, welche Salpetersäure oder Phosphorsäure enthalten, rasch tonen und brillante Schwärzen geben (Valenta).[1])

Platinchlorid wirkt ungünstiger als das Platinchlorür, indem bei dem ersteren, wenn man es zum Tonen von Silberkopien verwendet, nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4\,Ag = Pt + 4\,AgCl$$

4 Atome Silber gegen 1 Atom Platin umgesetzt werden, während beim Platinchlorür das Verhältniss 2 : 1 ist (s. S. 200).

Platinisulfid (Schwefelplatin) $PtS_2 = 258{,}3$ entsteht als schwarzer in Schwefelalkalien löslicher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Platinchlorid.

Platinamidverbindungen.

Das Platin bildet mit Ammoniak eine Reihe von Verbindungen, welche als platinhältige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Dieselben sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

$$Pt(NH_3)_2X_2,\ Pt(NH_3)_2X_4,\ Pt(NH_3)_4X_2,\ Pt(NH_3)_4X_4,$$

wobei X verschiedene Säurereste oder Halogenatome bezeichnet. Man erhält sie durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorid. Durch Ersetzung der Säurereste durch Hydroxyl entstehen aus denselben platinhaltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, welche in ihren chemischen Eigenschaften den Hydroxyden der Alkalimetalle ähnlich sind.

Diese Verbindungen dürften in der photographischen Chemie insofern eine Rolle zu spielen berufen sein, als einzelne von ihnen sich gut zu Tonungszwecken eignen und auch zu diesem Zwecke in photographischen Geheimmitteln verwendet werden.

Palladium.

Symb. = Pd. AG. = 105,5.

Findet sich ausser in Platinerzen auch mit Eisen legiert und in selenhaltigen Erzen. Es wird dargestellt, indem man die Lösung der

---

[1]) Photogr. Corresp. 1892. Vergl. Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, S. 465.

palladiumhaltigen Platinerze mit Salmiak fällt und das Filtrat mit Soda und Quecksilbercyanid versetzt, wobei Palladiumcyanid gefällt wird, welches das Metall beim Glühen hinterlässt. Silberweisses Metall, leichter schmelzbar als Platin (verdampft im Knallgasgebläse); es ist im fein vertheilten Zustande in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich.

Palladium absorbiert Wasserstoff in noch weit grösserem Maasse als Platin und Silber. Es bildet analog dem Platin zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, von denen die ersteren sich durch Beständigkeit auszeichnen und wohlcharakterisiert sind.

Palladiumdichlorid (Palladiumchlorür) $PdCl_2$, Mg = 176,3 hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als braune hygroskopische Masse, es bildet analog dem Platin Doppelsalze, von denen das Kaliumpalladiumchlorür K_2PdCl_4 = 325,1 neuerer Zeit zu Tonungszwecken empfohlen wurde. Dasselbe wird aus Palladiumchlorid dargestellt, indem man dessen wässerige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, und nachdem die berechnete Menge von Kaliumchlorid zugefügt wurde, im Wasserbade zur Trockne eindampft, worauf der Rückstand entsprechend erhitzt wird. Es bildet tiefgelbe bis bräunliche Prismen und ist im heissen Wasser leichter als im kalten löslich. Aus der warmen wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in Form goldgelber Blättchen gefällt.

Das Kaliumpalladiumchlorür, zur Tonung von Silberkopien verwendet, giebt in sehr verdünnter Lösung mit Citronensäure und Kochsalz sepiabraune bis schwarze Töne. Ein solches Tonbad nach A. Kelly und H. Humley.[1]) ist folgendes:

Kaliumpalladiumchlorür . . .	5 g
Kochsalz	50 „
Citronensäure	60 „
Wasser	1200 ccm

Ferner wurde Palladiumdichlorid zum Tonen von Diapositiven auf Collodionplatten für Projektionszwecke empfohlen (J. Burlett).[2])

Palladiumjodür (Palladiumdijodid) PtJ_2, Mg = 358,5 bildet einen schwarzen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der beim Fällen eines Palladiumoxydulsalzes mit Jodkalium entsteht.

Palladiumsulfat $PdSO_4 + 2\,H_2O$ erhält man durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure, es bildet braune in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche sich bei grossem Wasserüberschuss leicht zersetzen.

Palladiumchlorid (Palladiumtetrachlorid) $PtCl_4$ = 247,1 entsteht beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Eindampfen in Palladiumchlorür und Chlor (s. oben). Es ist ein zinnoberrothes Pulver, welches mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisierte Doppelsalze liefert.

---

[1]) Photogr. News 1896, S. 423. Vergl. Eders Handb. d. Photogr. Bd. 4, S. 66,
[2]) Amer. Journ. Photogr. 1896, S. 298.

Osmium.

Symb. = Os. AG. = 190,3.

Das Osmium wird aus den Rückständen von der Herstellung des reinen Platins gewonnen und ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Osmium ist der schwerste aller bekannten Körper (spez. Gew. = 22,48) und selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern es wird nur metallglänzend und sintert zusammen. Salpetersäure und Königswasser oxydieren es zu Ueberosmiumsäureanhydrid.

Von den Verbindungen des Osmiums wird das Chlorür $Os Cl_2$, Mg = 261,1, welches beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom in Form dunkelgrüner nadelförmiger Krystalle erhalten wird, in der Photographie verwendet und zwar ist es das Doppelsalz Ammoniumosmiumchlorür, welches zu Tonungszwecken dient. Lösungen dieses Salzes tonen Silberbilder mit sepiabrauner Farbe.

Mercier[1]) empfiehlt folgendes Tonbad zum Tonen von Silberkopien:

Osmiumammoniumchlorür . . .	1,5	g
Kaliumosmiat	0,1	„
Essigsäure	15	„
Wasser	1000	„

Beim Schmelzen von Osmium mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter entsteht Kaliumosmiat $K_2 Os O_4$, welches aus wässeriger Lösung in dunkelvioletten Oktaedern krystallisiert und gleichfalls zu Tonungszwecken Verwendung finden kann.

Ausser den bereits beschriebenen Elementen findet sich in den Platinerzen noch Ruthenium Symb. = Ru, AG. = 101,4, welches sich dem Osmium anschliesst, ferner Rhodium Symb. = Rh, AG. = 102,7 und Iridium Symb. = Ir, AG. = 192,4.

Das Rhodium ist meist spröde und viel schwieriger schmelzbar als Platin, im reinen Zustande ist es unlöslich in Königswasser, im pulverförmigen Zustande oxydiert es sich beim Erhitzen an der Luft zu Rhodiumoxyd $Rh O_2$, welches ein braunes in Säuren unlösliches Pulver bildet.

Das Iridium ist stahlgrau, spröde, sehr schwer schmelzbar, nicht flüchtig und giebt mit Platin eine sehr feste Legierung, welche zur Herstellung chemischer Geräthschaften dem reinen Platin vorgezogen wird.

Die Iridiumsalze verhalten sich photographisch den Platinsalzen sehr ähnlich. Sowohl Rhodium als auch Iridiumsalze wurden wiederholt zu Tonungszwecken für Silberbilder empfohlen.

Sellon[2]) erhielt mit Rhodiumchlorid braune Töne, mit Iridium aber eine geringe Tonung. Mercier[3]) dagegen erhielt mit Rhodiumnatriumchlorid schlechte gelbliche Töne, auch Rutheniumsalze wirkten schlecht; dagegen erhielt er mit Iridiumkaliumchlorid-Tonbädern schwarzviolette Töne, ähnlich wie bei der Goldtonung.

---

[1]) Eders Jahrb. f. Photogr. 1891, S. 517.
[2]) Photogr. Arch. 1869, S. 312.
[3]) Virages et fixages 1893, Bd. 2. S. 19.

Mercier verwendet folgendes Tonbad: Iridiumkaliumchlorid 1,5 g, Natriumtartrat 0,15 g, Wasser 100 ccm; man kocht 2 Minuten lang und setzt dann zu dieser Lösung 400 ccm Wasser und 10 g Essigsäure.

Natürliches System der Elemente.[1])

Ordnet man alle genauer bekannten Elemente nach steigenden Atomgewichten in einer Reihe, so kann man konstatieren, dass die in ihrem chemischen Verhalten ähnlichsten Elemente durch gewisse Abstände von einander getrennt erscheinen. Diese periodisch in der Reihe wiederkehrenden ähnlichen Elemente lassen sich in der graphischen Darstellung einander nähern, wenn man die Elemente nach der Grösse ihrer Elemente auf einem Papierstreifen aufgeschrieben und diesen in einer Schraubenlinie um einen stehenden Cylinder gewickelt denkt, so dass jedes Element nach einem oder mehr Umläufen des Bandes über das ihm zuletzt vorangegangene ähnliche zu stehen kommt. Die nachstehende Tabelle (S. 205) zeigt den so erhaltenen Cylindermantel in der Papierebene aufgerollt und ausgebreitet.

Das in dieser Weise schematisch dargestellte System zeigt elf Horizontalreihen (Umläufe um den Cylinder) und acht Vertikalreihen. Die letzteren werden als „natürliche Familien“ bezeichnet. Jede derselben zerfällt in zwei Unterabtheilungen mit Ausnahme der achten. Sie sind in der Tabelle mit A und B bezeichnet. Die Eigenschaften der Elemente stehen, wie eine nähere Betrachtung zeigt, in der That mit ihrer Stellung im System in einer gewissen Uebereinstimmung.

Familie I, Gruppe A enthält die Alkalimetalle, B die Elemente Kupfer, Silber, Gold, drei Schwermetalle, welche gleich den Alkalimetallen Oxyde von der Formel R_2O zu bilden vermögen, deren entsprechende Salze aber unlöslich in Wasser sind.

Familie II, Gruppe A enthält die Metalle Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, welche sämmtlich geradwerthig sind und Oxyde der Formel RO bilden. Gruppe B besteht aus den Metallen: Zink, Cadmium, Quecksilber, welche ebenfalls Oxyde der Formel RO bilden. Quecksilber vermag auch einwerthig aufzutreten und diese Verbindungen zeigen dann mit jenen von Familie I/B manche Aehnlichkeit.

Familie III, in Gruppe A tritt der basische Charakter schon zurück. Die Elemente treten vorwiegend dreiwerthig auf. Gruppe B enthält drei seltene Elemente: Gallium, Indium und Thallium, welche sich dem Aluminium ähnlich verhalten.

Familie IV, Gruppe A enthält die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Cer und Thorium. Die ersteren zwei sind säurebildende Elemente. Mit steigendem Atomgewichte wird der Charakter der Elemente dieser Gruppe immer basischer. Die Elemente sind normal vierwerthig. Gruppe B: Germanium, Zinn und Blei zeigen mit steigendem Atomgewicht zunehmend basischen Charakter und treten als Basen vorwiegend zweiwerthig auf. Die Verbindungen, in welchen dieselben vierwerthig auftreten, entsprechen jenen von Gruppe A. Die Oxyde RO_2 sind Säureanhydride.

Familie V, Gruppe A enthält die seltenen Elemente: Vanadin, Niob, Didym und Tantal, welche sich in Zusammensetzung ihrer Verbindungen und im chemischen Charakter jenen der Gruppe B, namentlich dem Antimon nähern. Gruppe B: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut sind von vorherrschend säurebildendem Charakter und werden wieder mit steigendem Atomgewichte mehr und mehr basisch. Sie treten drei- und fünfwerthig auf.

Familie VI, Gruppe A: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran sind, wie die ganze Familie, normal sechswerthige Elemente, als solche sind sie säurebildend,

---

[1]) Einleitung in das Studium der Chemie, Dr. Ira Remsen, Tübingen 1895.

Natürliches System der Elemente.

Wasserstoff H = 1.

A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	VIII
Lithium Li 7,01	Beryllium Be 9,03	Bor B 10,9	Kohlenstoff C 11,97	Stickstoff N 14,01	Sauerstoff O 15,96	Fluor F 19,06	
Natrium Na 23,00	Magnesium Mg 24,3	Aluminium Al 27,04	Silicium Si 28,3	Phosphor P 30,96	Schwefel S 31,98	Chlor Cl 35,37	
Kalium K 39,03	Calcium Ca 39,91	Scandium Sc 43,97	Titan Ti 48,0	Vanadin V 51,1	Chrom Cr 52,0	Mangan Mn 54,8	Eisen, Kobalt, Nickel Fe 55,88 Co 59,4 Ni 58,7
Kupfer Cu 63,44	Zink Zn 65,1	Gallium Ga 69,9	Germanium Ge 72,3	Arsen As 74,9	Selen Se 78,87	Brom Br 79,76	
Rubidium Rb 85,2	Strontium Sr 87,4	Yttrium Y 88,7	Zirkonium Zr 90,4	Niob Nb 93,7	Molybdän Mo 95,8		Ruthenium, Rhodium, Palladium Ru 101,4 Rh 102,7 Pd 105,5
Silber Ag 107,66	Cadmium Cd 111,7	Indium In 113,7	Zinn Sn 118.8	Antimon Sb 119,6	Tellur Te 126.3	Jod J 126,54	
Caesium Cs 132,7	Barium Ba 137,1	Lanthan La 138	Cer Ce 139,9	Didym Di 142,1			
	Erbium E 166	Ytterbium Yb 172,6		Tantal Ta 182	Wolfram W 183,6		Osmium, Iridium, Platin Os 190,3 Ir 192,5 Pt 194,3
Gold Au 196,7	Quecksilber Hg 199,8	Thallium Tl 203,7	Blei Pb 206,4	Wismut Bi 208,4			
			Thorium Th 231,9		Uran U 238,8		
1 (2, 3)	2 (1)	3 (1)	4 (2)	5 (3)	6 (2)	7 (1)	8 (2, 3, 4) werthig.

als minderwerthige basenbildend ($Cr_2 O_3$). Gruppe B enthält die Nichtmetalle: Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Diese sind Elemente von ausgesprochen säurebildendem oder negativem Charakter, die mit dem positiven Wasserstoff Verbindungen von der Formel RH_2 eingehen, in denen R meist zweiwerthig ist (gegen Sauerstoff treten sie verschiedenwerthig auf).

Familie VII. Gruppe A enthält nur das Mangan. Gruppe B die Halogene: Fluor, Chlor, Brom und Jod. Mangan bildet mit Sauerstoff ganze Reihen von Oxyden. Die niedersten sind Basen, die höchsten Säureanhydride. In $Mn_2 O_7$ sind alle sieben Valenzen durch Sauerstoff gesättigt.

Die Halogene sind negative Elemente, sie vereinigen sich mit Wasserstoff zu Halogenwasserstoffsäuren und treten hierbei sowie in ihren Metallverbindungen stets einwerthig auf.

Familie VIII umfasst die Eisengruppe: Eisen, Kobalt und Nickel und die Platinmetalle: Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

Wie man sieht, sind in diesem Systeme die längst als zusammengehörig oder als verwandt erkannten Elemente auch hier zusammenstehend. Mendelejeff hat auf Grund des natürlichen Systemes die Existenz damals noch unentdeckter Elemente (Gallium, Skandium, Germanium) und deren Eigenschaften vorausgesagt, was für den thatsächlichen Zusammenhang der Eigenschaften der Elemente mit der Grösse des Atomgewichtes spricht und ein Beweis dafür ist, dass das Atomgewicht eine Fundamentaleigenschaft der Atome bildet.

Spektralanalyse.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass gewisse Salze, wenn man sie in die Flamme eines Heizbrenners bringt, diese verschieden färben (Natrium — gelb, Strontium und Lithium — roth, Kalium — violett, Calcium — orangeroth u. s. w.) und man kann daher aus der Flammenfärbung einen Rückschluss auf das Vorhandensein gewisser Elemente ziehen, aber nur dann, wenn nicht mehrere die Flamme färbende Körper gleichzeitig vorhanden sind, da sonst eine Färbung die andere verdeckt, wie das z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium und Natrium der Fall ist. In diesem Falle kann man sich allerdings durch Vorschaltung eines Lichtfilters aus Kobaltglas, welches die gelben Strahlen des Natriums nicht durchlässt, helfen, in anderen Fällen aber reichen solche Mittel nicht mehr aus. Sicher aber wird man zum Ziele gelangen, wenn man das Licht in geeigneter Weise in seine farbigen Bestandtheile zerlegt, indem man es z. B. durch einen feinen Spalt auf ein Glasprisma fallen lässt. Der Lichtstrahl wird durch das Prisma gebrochen und von seinem Wege abgelenkt. Diese Ablenkung ist für jede Farbe eine andere, daher man bei Betrachtung von weissem Lichte (Kerzenlicht u. s. w.), welches aus verschiedenfarbigen Strahlen besteht, ein farbiges Band erhält, das man Spektrum nennt. Das Spektrum zeigt die Farben des Regenbogens und man kann darin die Hauptfarben Roth, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Cyanblau, Indigo und Violett unterscheiden. Die rothen Strahlen werden am wenigsten, die violetten am stärksten abgelenkt, weshalb man das rothe Ende des Spektrums auch als das weniger brechbare, das violette als das brechbarere Ende bezeichnet. Jedes reinweisse Licht giebt ein ununterbrochenes (kontinuierliches) Spektrum; anders verhält sich die Sache, wenn man das Licht einer der bereits erwähnten, gefärbten Flammen oder das Licht, welches man erhält, wenn zwischen Metallspitzen

ein kräftiger, durch eingeschaltete Leydener Flaschen verstärkter Induktionsfunke (Flaschenfunke) überspringt, durch das Prisma gehen lässt. In diesen Fällen erhält man ein Spektrum, welches nur aus einzelnen farbigen Streifen besteht (Linienspektrum). Diese farbigen Streifen, Spektrallinien, sind bei den verschiedenen Elementen verschieden und ist die Lage derjenigen Spektrallinien, welche einem Elemente zukommen, stets dieselbe, so dass jedes Element gewisse Linien giebt, welche eben nur bei diesem und bei keinem anderen Elemente auftreten. So giebt z. B. die Natriumflamme eine gelbe, die Kaliumflamme eine rothe und eine violette Linie.

Wenn man in den Strahlengang des weissen Lichtes eine Farbstofflösung einschaltet, so erhält man ein Spektrum, das durch verschiedene schwarze Streifen (Bänder) unterbrochen erscheint und dessen Betrachtung uns gestattet jene Lichtstrahlen zu erkennen, welche die Farbstofflösung durchlässt. Wir nennen ein solches Spektrum Absorptionspektrum.

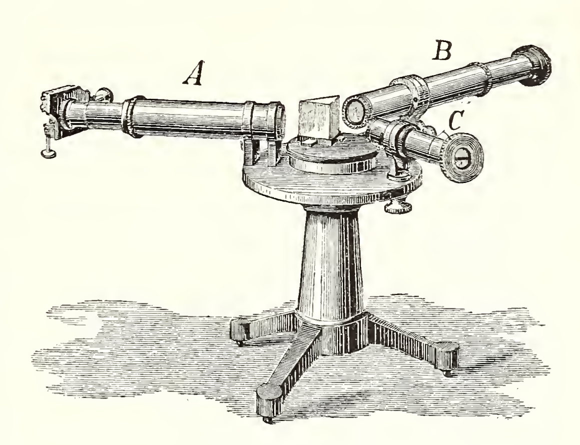


Fig. 5.

Die Methode, mit Hülfe dieser Erscheinungen das Vorhandensein eines Elementes festzustellen, die Spektralanalyse, wurde von Bunsen und Kirchhoff 1860 entdeckt und in die Wissenschaft eingeführt. Sie gestattet uns aus den Lichterscheinungen von glühenden Gasen und Dämpfen die Anwesenheit der verschiedenen Elemente mit grösster Präcision zu konstatieren und zwar nicht nur auf unserer Erde, sondern auch bei den verschiedenen Himmelskörpern, wodurch es uns möglich wurde einen Schluss auf deren Zusammensetzung zu ziehen, und führte zur Entdeckung einer Anzahl seltener Elemente. So entdeckten Bunsen und Kirchhoff 1860 die beiden seltenen dem Kalium sehr ähnlichen Elemente Caesium und Rubidium, Reich und Richter das seltene Indium, Lecoque de Boisbeaudran das Gallium u. s. w.

Die zur Beobachtung der Spektralerscheinungen dienenden Apparate nennt man Spektroskope. Dieselben bestehen gewöhnlich aus einem Glasprisma, welches auf einer mit schwerem Fusse versehenen Eisenplatte montiert ist (Fig. 5). Das Rohr *A* trägt an dem vom Prisma abgewendeten Ende einen verstellbaren Spalt, welcher bei besseren Instrumenten aus Platiniridium oder aus hochpolierten Stahl angefertigt ist.

Die durch diesen Spalt eintretenden Lichtstrahlen passieren das Prisma und man beobachtet das entstandene Spektrum durch das Fernrohr *B*, in dessen Gesichtsfeld gleichzeitig eine Skala (*C*) sichtbar ist, welche Einrichtung ein Ermitteln der relativen Lage der Linien ermöglicht.

Einfache, für viele photochemische Zwecke ausreichende und gut verwendbare Instrumente sind die sogenannten Taschenspektroskope à vision directe (s. Fig. 6), wie solche z. B. die Firma Schmied und Hänsch in Berlin liefert. Diese Apparate bestehen aus einem ca. 20 cm langem Rohre, welches vorn einen verstellbaren Spalt hat, hinter dem sich eine Anzahl von 3—5 Glasprismen befinden. Das Spektrum wird durch ein einstellbares Okular betrachtet und es gestattet der Apparat durch gleichzeitige Einstellung einer Glasskala auch orientierende Messungen vorzunehmen.

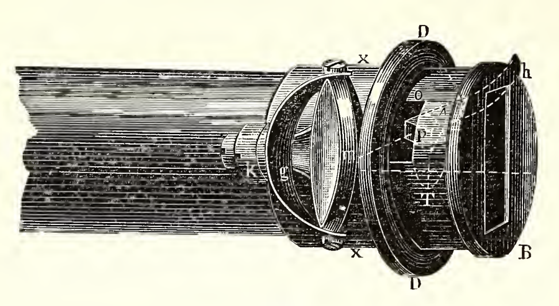


Fig. 6.

Spektroskope, welche gleichzeitig eine photographische Aufnahme des Spektrums gestatten, heissen Spektrographen. Ein für die Zwecke des Photochemikers sehr brauchbares derartiges Instrument ist der sogenannte Vogelsche Glasspektrograph, dessen kleineres Modell (à vision directe) in Fig. 7 u. Fig. 8 abgebildet ist.

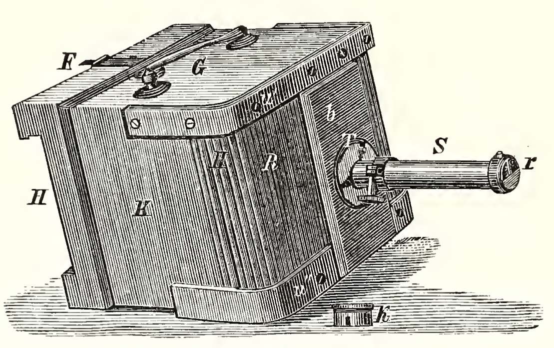


Fig. 7.

Dasselbe besteht aus einer verstellbaren Spaltvorrichtung r, dem Prismensystem und der Linse im Rohre S und der Kamera K. Der Apparat welcher im photochemischen Laboratorium der k. k. graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt in Wien in Verwendung steht ist fix auf die Mattscheibe bei VR eingestellt und mit Stativ und einer Vorrichtung zum Einstellen auf die Sonne oder eine andere Lichtquelle (während der Exposition) versehen. Die Kassette ist so eingerichtet, dass mittels Riegelverschiebung fünf Aufnahmen nach einander auf einer Platte (13 × 18 cm) gemacht werden können.

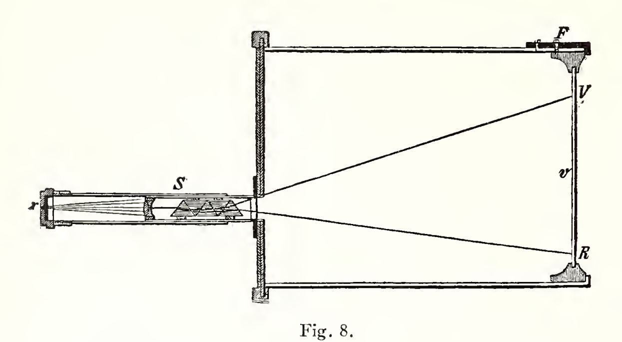


Fig. 8.

Bei den bisher betrachteten Apparaten geschah die Zerlegung des Lichtes in seine Bestandtheile mit Hülfe eines Prismas; dieselbe lässt

sich aber auch mit anderen Mitteln durchführen. Lässt man z. B. einen weissen Lichtstrahl auf eine mit sehr vielen parallel geritzten Linien versehene hochpolierte Platte aus Spiegelmetall fallen, so erhält man ein sehr brillantes Spektrum (Beugungsspektrum). Neuester Zeit verwendet man mit Vorliebe solche „Gitter“, welche die Linien auf einen Hohlspiegel mit grossem Krümmungsradius parallel angeordnet enthalten. Diese „Konkavgitter“, geben Spektren von grosser Klarheit, in denen die Lage der Linien den Wellenlängen direkt proportional ist. Sie werden deshalb bei Spektralarbeiten allgemein den Prismen, bei welchen dies nicht der Fall ist, vorgezogen.

Lässt man das Sonnenlicht auf den Spalt des Spektroskopes fallen, so wird man in demselben ein kontinuierliches Spektrum sehen, welches von einer grossen Zahl schwarzer Linien durchsetzt erscheint. Durch Vergleich der Lage dieser Linien mit den Linien irdischer Elemente konnte konstatiert werden, dass die Sonnenatmosphäre fast alle irdischen Elemente in Dampfform enthält. Die Linien des Sonnenspektrums wurden von Fraunhofer entdeckt und werden nach demselben Fraunhofersche Linien genannt. Das Auftreten deselben im Sonnenspektrum erklärt sich einfach durch den Umstand, dass der glühende Sonnenkern weisses Licht aussendet, welches die Dampfatmosphäre der Sonne passieren muss; dabei werden von den glühenden Gasen alle jene Lichtstrahlen zurückgehalten, welche sie selbst aussenden und das farbige Sonnenspektrum zeigt daher an den betreffenden Stellen dunkle Linien. Die stärksten Linien des Sonnenspektrums werden allgemein mit den Buchstaben des Alphabetes bezeichnet und dienen zur Orientierung bei verschiedenen Untersuchungen über Absorption von Lichtsrahlen u. dgl. Die untenstehende Tabelle giebt die denselben entsprechenden Wellenlängen in $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter) an.

Farbe	Wellenlänge $\lambda =$		Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen
Infraroth	Grenze bei etwa 2700,00		—	111
	Y	899,04	—	334
		898,65	—	334
	Xvi	880,61	—	341
	Xiii	866,14	—	346
	Xii	854,18	—	351
	Xi	849,70	—	353
	Z	822,64	—	365
Roth	A	759,397	—	395
	B	686,738	O?	437
Grenze des Orange	C	656,296	H	457
Gelb	D_1	589,608	Na	509
	D_2	589,013		
Grün	E	527,043	Fe	569
		526,965	Fe	
	b_1	518,373	Mg	579
Cyanblau	F	486,143	H	617
Indigo	G	430,796	Fe	696

Farbe	Wellenlänge $\lambda =$		Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen
Violett	h	410,184	H	731
	H	396,861	Ca	760
Ultra-Violett	K	393,386	Ca	763
	L	382,056	Fe	785
	M	372,778	Fe	805
		372,713	Fe	
	N	358,132	Fe	838
	O	344,107	Fe	872
		344,069	Fe	
	P	336,130	Ca	893
	Q	328,687	Fe	913
	R	318,030	Fe	943
	S	310,077	Fe	868
		310,038	Fe	
		310,004	Fe	
	T	302,115	Fe	993
		302,070	Fe	
	U	294,800	Fe	1018
		294,777	Fe	

Das menschliche Auge sieht nur einen Theil der hier verzeichneten Linien und zwar ist die Beobachtung mit dem Auge von ca. $\lambda = 820$ bis $\lambda = 370$ $\mu\mu$ möglich. Auf der photographischen Platte reicht das Spektrum viel weiter gegen das brechbarste Ende. Bei Verwendung

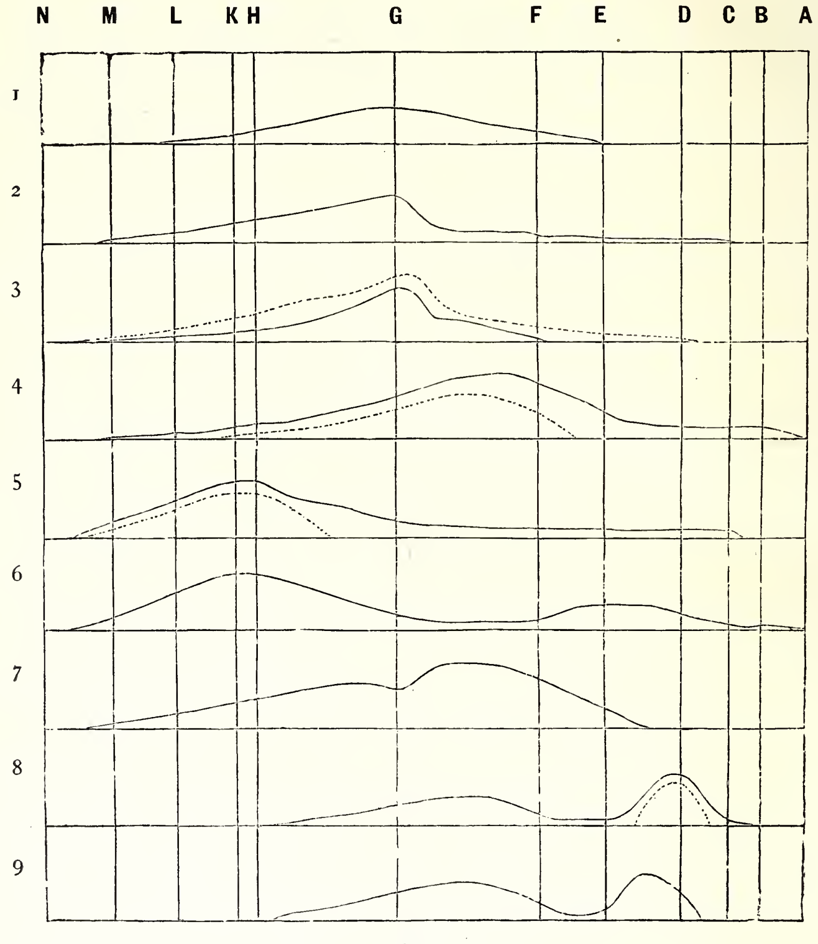


Fig. 9.

1. Papier mit Silbernitrat (kopiert). — 2. Jodsilber mit Silbernitratüberschuss auf Papier (kopiert). — 3. Jodsilber mit Silbernitrat-Bad, nasses Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 4. Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat auf Papier (kopiert); die punktierte Linie entspricht der Schwärzung beim kürzeren Kopieren, ganz ähnlich ist die Wirkung auf Bromsilber mit Silbernitrat-Bad beim nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 5. Chlorsilber und Silbernitrat auf Papier (kopiert). — 6. Chlorsilber, welches im Lichte violett angelaufen war (Bildung von Photochlorid) und dann erst dem Spektrum ausgesetzt wurde; ähnlich ist die Wirkung, wenn Chlorsilbergelatine oder Kollodion vorbelichtet und dann mit Ferrocitrat entwickelt wurde. — 7. Jodbrom-Kollodion im nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 8. Eosinsilberhaltiges Bromsilber mit Silbernitrat im nassen Kollodionverfahren mit saurer Eisenvitriol-Entwicklung. — 9. Eosinhaltiges Bromsilber in der Gelatineemulsion mit alkalischem Pyro-Entwickler.

von Quarzprismen und Quarzlinsen an Stelle der gläsernen (Quarzspektrograph) kann es auf diesem Wege sogar bis $\lambda = 200$ beobachtet werden. Man nennt die Strahlen im brechbareren Theile des Spektrums, welche mit dem Auge nicht mehr betrachtet werden können, ultraviolette Strahlen.

Auch das weniger brechbare Ende enthält ein Gebiet, das sich der okularen Beobachtung entzieht, jedoch Strahlen umfasst, welche eine relativgrosse Wellenlänge besitzen, die sogenannten infrarothen Strahlen.

Die Strahlen des Spektrums zeigen eine sehr differierende Wirkung auf verschiedene lichtempfindliche Körper. Für die Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalze, welche in der Photographie Verwendung finden, sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen am wirksamsten, während rothe und gelbe Strahlen ohne Wirkung bleiben; diese letzteren Strahlen sind aber jene, welche dem Auge am hellsten erscheinen. Bei Silbersalzen erstreckt sich die Wirkung des Sonnenspektrums vom Blau gegen das brechbarere Ende des Spektrums bis weit ins Ultraviolett und ist für die verschiedenen gebräuchlichen Silbersalze verschieden, wie aus Fig. 9 (S. 210) in welcher das Ansteigen der Kurven die steigende Lichtwirkung zum Ausdrucke bringt, zu ersehen ist.[1])

Für derartige Untersuchungen, für Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen von Farbstoffen für verschiedene Silberverbindungen, Prüfung von Lichtfiltern (Gläsern, Farbstofflösungen u. dgl.) und viele andere in das Gebiet der Photochemie einschlägige Arbeiten ist der Spektralapparat dem Photochemiker heute unentbehrlich geworden.

Während bei Untersuchungen im sichtbaren Theile, wenn es sich um Prüfung von Farbenfiltern, Dunkelkammerscheiben und ähnliches handelt, das Taschenspektroskop (siehe S. 208) sehr gute Dienste leistet, muss in allen Fällen, wo die Wirkung des Sonnenspektrums auf die photographische Platte studiert werden soll, zum Spektrographen gegriffen werden. Für Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes im brechbarsten Theile des Spektrums genügt auch der Glasspektrograph nicht mehr, sondern ist der Quarzspektrograph resp. ein geeigneter Gitterspektrograph in Anwendung zu bringen.

Eders Handb. d. Photogr. I. Thl., Bd. 1, S. 249.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.












GETTY RESEARCH INSTITUTE
3 3125 01160 1677

